

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. И. Глоба, Н. Р. Прокопчук

**РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ
ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ
ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС**



*Рекомендовано
учебно-методическим объединением
по химико-технологическому образованию
в качестве учебно-методического пособия
для студентов учреждений высшего образования
Республики Беларусь по специальности
1-48 01 02 «Химическая технология
органических веществ, материалов и изделий»
специализации 1-48 01 02 04 «Технология пластиковых масс»*

Минск 2014

УДК 502.174:678.5(075.8)

ББК 31.15:35.71я73

Г54

Р е ц е н з е н т ы :

кафедра материаловедения и ресурсосберегающих технологий
учреждения образования «Гродненский государственный
университет имени Янки Купалы»;

доктор технических наук, профессор, заведующий отделом № 1
«Композиционные материалы и рециклинг полимеров»
государственного научного учреждения «Институт механики
металлополимерных систем имени В. А. Белого Национальной
академии наук Беларуси» *В. М. Шаповалов*

*Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или
ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образо-
вания «Белорусский государственный технологический университет».*

Глоба, А. И.

Г54 Ресурсо- и энергосберегающие технологии в производ-
стве пластических масс : учеб.-метод. пособие для студентов
специальности 1-48 01 02 «Химическая технология орга-
нических веществ, материалов и изделий» специализации
1-48 01 02 04 «Технология пластических масс» / А. И. Глоба,
Н. Р. Прокопчук. – Минск : БГТУ, 2014. – 122 с.
ISBN 978-985-530-356-6.

Подготовлено в соответствии с типовой программой дисциплины.
Рассмотрены основные способы ресурсо- и энергосбережения, приме-
няемые в технологии пластических масс, особое внимание уделено но-
вейшим достижениям в области их вторичной и третичной переработ-
ки, описаны методы использования пластмассовых отходов в качестве
вторичных энергетических ресурсов.

Для студентов учреждений высшего образования, может исполь-
зоваться преподавателями учреждений высшего и среднего специаль-
ного образования, инженерно-техническими и научными работниками.

УДК 502.174:678.5(075.8)

ББК 31.15:35.71я73

ISBN 978-985-530-356-6

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2014

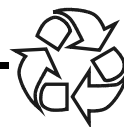
© Глоба А. И., Прокопчук Н. Р., 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ



ПРЕДИСЛОВИЕ	5
Раздел 1. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС	7
1.1. Общие понятия и методы ресурсо- и энергосбережения в технологии пластических масс	7
1.2. Использование технологии рециклинга пластических масс	9
1.2.1. Строение и свойства наиболее распространенных утилизируемых полимеров	10
1.2.2. Технологический процесс рециклирования	13
1.2.3. Применение вторично переработанных пластмасс	15
1.3. Химическая (третичная) переработка пластических масс	17
1.3.1. Полиэфиры	19
1.3.2. Полиамиды	23
1.3.3. Полиуретаны	25
1.3.4. Поликарбонаты	28
1.3.5. Полистирол и его сополимеры	30
1.3.6. Поливинилхлорид	31
1.3.7. Полиметилметакрилат	32
1.3.8. Политетрафторэтилен	34
1.4. Использование пластмассовых отходов в качестве вторичных энергетических ресурсов	35
1.4.1. Сжигание полимерных материалов с извлечением энергии	35
1.4.2. Общие сведения о топливе и энергии	37
1.4.3. Методы сжигания пластмассовых отходов	39
1.4.4. Технология сжигания вторичного топлива	41
1.4.5. Пиролиз полимерных отходов	44
Раздел 2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ МОДИФИКАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС ДЛЯ ПРИДАНИЯ ИМ ОПТИМАЛЬНЫХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК	50
2.1. Общие понятия и методы модификации полимеров	51
2.2. Вспомогательные материалы для производства пластических масс	56

2.3. Применение нанотехнологий в производстве пластических масс	62
2.3.1. Общая характеристика нанотехнологий и наноматериалов	62
2.3.2. Наноматериалы, применяемые в производстве пластических масс: виды, способы получения, свойства	63
2.3.3. Методы получения наноструктурированных полимерных материалов	65
2.3.4. Полимерные наноструктурированные материалы, упрочненные дискретными частицами наноалмазов	70
2.3.5. Фуллерены в полимерных нанокомпозитах	71
2.3.6. Упрочнение пластических масс углеродными нанотрубками	72
2.4. Использование в процессе синтеза полимеров новых высокоэффективных катализаторов	74
2.5. Современное ресурсо- и энергосберегающее оборудование и технологии в производстве полимеров	80
2.5.1. Современные направления оптимизации способов получения полиамидов	80
2.5.2. Современные направления оптимизации способов получения сложных полиэфиров	88
2.6. Смеси и сплавы промышленно выпускаемых полимеров	92
2.7. Синтез полимеров из возобновляемых источников сырья	97
Раздел 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	101
Лабораторная работа № 1. Термическое дегидрохлорирование поливинилхлорида	101
Лабораторная работа № 2. Окислительная деструкция поливинилового спирта под действием йодной кислоты .	101
Лабораторная работа № 3. Сополимеризация стирола с дивинилбензолом в суспензии	103
Лабораторная работа № 4. Исследование процесса дробления отходов термопластов	104
Лабораторная работа № 5. Знакомство с Дуальной системой Германии	112
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	121



В связи с ограниченным количеством минеральных и энергетических ресурсов, таких как нефть, газ, руда, уголь и другие, в Республике Беларусь традиционно развивается промышленность по выпуску продукции на привозном сырье и энергоресурсах. Это в основном продукты производства предприятий нефтехимической переработки, приборостроения, радиоэлектроники, средств связи и др. Поэтому проблемы оптимизации ресурсосбережения, создания новых ресурсосберегающих технологий, а также модернизация существующих являются определяющими в обеспечении устойчивого развития промышленности нашей республики.

В соответствии с утвержденными приоритетными направлениями научно-технической деятельности в 2006–2010 г. действовала ГНТП «Разработка методов ресурсоэффективной модернизации межотраслевых промышленных технологий и использования местных, в том числе вторичных, материально-сырьевых ресурсов» – «Ресурсосбережение-2010». С 2011 г. действует новая программа «Ресурсосбережение-2015».

В связи с глобальностью проблемы в Белорусском государственном технологическом университете при подготовке инженеров химиков-технологов по специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» в 2010 г. введен новый курс по дисциплине «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в производстве пластических масс», задачей которого и является подготовка студентов к возможности их участия в решении проблемы мирового значения – создания технологий нового поколения, обеспечивающих ресурсо- и энергосбережение при производстве и переработке полимерных материалов.

Настоящее учебно-методическое пособие предназначено для развития у студентов навыков самостоятельной работы, в связи с чем приведены общие теоретические сведения и методические указания, которые необходимы при выполнении лабораторных работ по соответствующему курсу. Детальное изучение приведенного материала обеспечит возможность выполнения всех лабораторных

работ данного пособия, а также индивидуальных заданий (учебно-исследовательская работа студентов, курсовые и дипломные работы), без которых невозможна подготовка специалистов высокого уровня.

Это первое учебно-методическое пособие по ресурсо- и энергосберегающим технологиям в производстве пластических масс, предназначенное для студентов химико-технологических учреждений высшего образования. Оно будет также полезно инженерно-техническим и научным работникам, занимающимся получением, исследованием и применением полимерных материалов.

Раздел 1

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС



1.1. Общие понятия и методы ресурсо- и энергосбережения в технологии пластических масс

Ресурсосбережение – комплекс научно-технических, информационных, нормативных, экономических и образовательных мер, направленных на оптимизацию удельного расхода ресурсов (сырья и энергии) в расчете на единицу продукции, технологического процесса, валового продукта предприятия, региона и страны в целом.

Цель ресурсосбережения – снижение ресурсоемкости производимой продукции, вовлечение в оборот местных ресурсов, в том числе отходов производства и потребления.

Основные направления ресурсосбережения в полимерной промышленности заключаются:

- в создании новых композиционных материалов и использовании современных методов регулирования свойств пластических масс;
- применении технологии рециклинга полимерных материалов (вторичная и третичная переработка полимерных отходов);
- совершенствовании методов конструирования оборудования для производства и переработки пластических масс;
- применении отечественных заменителей импортируемого сырья и материалов для производства пластмасс;
- в использовании возобновляемых источников сырья (например, биомассы растительного происхождения).

Энергосбережение – достижение экономически оправданной максимальной экономии энергетических ресурсов и снижение суммарных затрат на добычу, транспорт и использование топлива. Экономия топливно-энергетических ресурсов в промышленности пластических масс может быть получена:

- совершенствованием энергоемких технологий в производстве пластических масс, утилизации тепла, теплозащиты;

- заменой энергоемких процессов менее энергоемкими;
- заменой устаревшего неэкономичного энергоиспользующего оборудования новым, более экономичным;
- совершенствованием структуры энергопотребления предприятий за счет выбора наиболее эффективных энергоносителей и рационализации энергетических потоков, оптимизации тепловых схем предприятий и удельных технологических процессов;
- повышением энергетического КПД технологических агрегатов за счет улучшения организации технологических процессов и режимов работы агрегатов, сокращения их простоев, применения рекуперации, регенерации тепла, рециркуляции энергоносителей, промежуточных подогревов, улучшения теплоизоляции;
- использованием полимерных отходов в качестве вторичных энергетических ресурсов.

Превалирующей областью потребления пластических масс является производство тары, упаковки (гибкой и жесткой), одноразовой посуды: около 40% всего объема выпускаемых пластических масс (ПМ) используется в качестве тары и упаковки пищевых (47%) и непищевых (53%) продуктов. Еще в середине 70-х гг. прошлого века ПМ вышли по потреблению на третье место после стекла и бумажно-картонных материалов в этих областях применения. Но если стеклянная тара, как правило, находится в потребительском цикле, а бумажная подвергается разложению в естественных условиях, то упаковка из ПМ, составляющая более 40% бытового мусора, практически вечна: она не подвергается разложению в течение 30–80 лет, и вопросы утилизации полимерного мусора становятся глобальной экологической проблемой. От ее решения в значительной степени будет зависеть экологическая ситуация в мире в XXI ст. и, по всей видимости, темпы и направления развития производства ПМ.

К настоящему моменту в крупном городе на одного человека в год в среднем приходится 250–300 кг твердых бытовых отходов (ТБО), а ежегодный прирост составляет около 5%, что приводит к быстрому росту мусорных свалок как разрешенных (зарегистрированных), так и незарегистрированных.

В Республике Беларусь примерно 90% ТБО вывозится на свалки, что связано с отведением для этих целей значительных земельных участков и отторжением их от полезного использования. Каждая такая свалка «съедает» от 6 до 50 га земельных угодий. Свалки приводят к значительному ухудшению окружающей среды: загрязнению воздуха, почвы и грунтовых вод метаном, диоксидом серы,

растворителями, диоксином, инсектицидами, тяжелыми металлами в виде их солей и другими вредными веществами. Свалки являются причиной просадки грунта, непродуктивного использования земельных участков вместо полезного отведения их под садово-парковые посадки, строительство жилых или общественно-значимых сооружений и т. д. Свалки способствуют возникновению эпидемиологической опасности, связанной с появлением грызунов и переносом ими различных заболеваний. По мере увеличения свалки постепенно занимают «зеленые» зоны. Это, в свою очередь, требует увеличения затрат на транспортировку отходов и способствует дальнейшему загрязнению территорий выхлопными газами транспортных средств.

Кроме того, на свалки вывозится ценнейшее вторичное сырье (макулатура, пластмассы, стекло, металлы и др.), которое может и должно вовлекаться в полезные производственные циклы.

В настоящее время известны и в большей или меньшей степени активно развиваются следующие методы ресурсосбережения в технологии ПМ:

- вторичная переработка (рециклинг);
- третичная переработка;
- создание биополимеров;
- сжигание;
- пиролиз.

Выбор вида переработки полимерных отходов определяется строением полимера и способом его использования.

При утилизации вторичного полимерного сырья (ВПС) с целью создания малоотходных технологий и снижения нагрузки на окружающую среду особую роль в организации сбора ВПС и его сортировки играет *экологическая маркировка*. Европейский союз предпринимает значительные усилия по введению унифицированной экомаркировки. Решение о ее присвоении принимается компетентными органами стран-членов ЕС на конкурсной основе (см. лабораторную работу № 5).

1.2. Использование технологии рециклинга пластических масс

Рециклинг (вторичная переработка) бывших в употреблении пластмасс является важной проблемой для полимерной промышленности. Утилизация полимерных отходов может рассматриваться

как важный экономический фактор, поскольку энергия и материалы поступают в повторное использование. Это позволяет сократить использование естественных ресурсов, снизить выбросы в окружающую среду, уменьшить потребление энергии и дает экономическую выгоду.

Существует несколько способов рециклинга пластмасс.

Первичная переработка – это повторное использование низкосортных материалов и обрезков (отходов) непосредственно на заводе по переработке отходов. Она применяется по отношению к термопластичным полимерным материалам, которые имеют очень низкий уровень загрязнения («крупка» из полиметилметакрилата при производстве оргстекла).

Вторичная переработка – механическая обработка использованных полимеров, заключающаяся в разделении, очистке и повторном использовании базовых продуктов в виде чистых полимеров или смесей.

Под *вторичным полимерным сырьем* понимают отходы потребления изделий, т. е. пластмассовые изделия, утратившие потребительские свойства.

Установлено, что отходы потребления представлены в основном крупнотоннажными термопластами, среди которых до 50% приходится на полиолефины, 15–20% – на полистирольные пластики, 15–20% – на поливинилхлоридные материалы и остальное – на полиамиды, полиуретаны и полиэтилентерефталат.

Химическая технология возвращаемых в технологический цикл (рециркулируемых) пластмасс включает три основных инженерных операции:

- 1) анализ особенностей конкретного ВПС;
- 2) выбор компонентов, способствующих восстановлению свойств полимерного материала;
- 3) аппаратурно-технологическое оформление процесса превращения ВПС во вторичную пластмассу.

1.2.1. Строение и свойства наиболее распространенных утилизируемых полимеров

Полиэтилен высокого давления (низкой плотности) в качестве вторичного сырья представлен в виде пленок различного назначения, погонажных изделий, применяемых в строительстве (трубы, шланги, кабельная облицовка и др.), а также широким ассортиментом штучных изделий.

Наиболее полно процессы старения происходят в пленках и упаковке, где они активированы воздействием УФ-излучения.

Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) в других изделиях отличается от пленочного меньшей степенью деструкции и наличием дисперсных наполнителей (до 20%), некоторые из них выступают в роли стабилизатора (сажа). Такое ВПС сохраняет достаточно высокие физико-механические свойства (до 60% от исходных значений) и высокую текучесть расплава.

В целом в ПЭВД сохраняется химическое строение, однако вследствие его молекулярной разветвленности происходят процессы физической сшивки макромолекул, образование геля, в результате чего существенно возрастает вязкость расплава.

Полиэтилен низкого давления (высокой плотности), как материал, близкий к конструкционным, представлен напорными трубами, шлангами, штучными деталями, в том числе крупногабаритными, а также упаковкой, пленками и изделиями бытового назначения.

Во вторичном полимерном сырье из полиэтилена низкого давления (ПЭНД) преобладают изделия длительного пользования с преимущественно термоокислительным механизмом старения. Это приводит к изменению физической структуры полимера, уменьшению его молекулярной массы при возрастании полидисперсности, уменьшению вязкости расплава, понижению на 30–50% прочности при растяжении, относительного удлинения в 2–3 раза и, соответственно, некоторому возрастанию модуля упругости. Данные изменения значительно снижают трещиностойкость.

Полипропилен (ПП) представлен во вторичном полимерном сырье изделиями с длительными сроками эксплуатации, которые подвергались термоокислительному старению, воздействию УФ-излучения, химически активных сред, переменных механических нагрузок. Это детали автомобилей, корпуса электромеханизмов, емкости и контейнеры, трубы напорные для газо- и продуктопроводов, защитные пленки.

Дегградация ПП сопровождается существенным уменьшением молекулярной массы, расширением молекулярно-массового распределения (ММР), практически полной потерей стабилизаторов при почти неизменяемой химической структуре. Существенно, в 2–3 раза, снижается вязкость расплава и на 20–40% в зависимости от сохранения стабилизаторов – физико-механические характеристики состаренного ПП.

Поливинилхлорид (ПВХ) представлен в ВПС в основном предметами длительного срока эксплуатации. Это трубы, оконные рамы, строительный погонаж (плинтусы, накладки, уголки и др.), сайдинг, напольные покрытия, облицовка кабелей, а также емкости и контейнеры, пищевая тара и упаковка.

Вследствие ограниченной термостойкости вторичное переплавление ПВХ нежелательно. В процессе старения термодеструкция ПВХ проявляется в образовании двойных связей и поперечных сшивок макромолекул. Вязкость вторичного ПВХ существенно ниже, чем у исходного. Содержание стабилизаторов и ингибиторов минимально. Вторичная переработка требует введения свежего сырья и новых стабилизаторов и пластификаторов.

Полистирол (ПС) представлен в ВПС главным образом пищевой упаковкой и изделиями электротехнического и медицинского назначения. Как правило, во вторичном ПС минимальны химические изменения. Старение ПС проявляется в уменьшении прозрачности, изменении цвета и возрастании хрупкости. Структурные изменения приводят к некоторому снижению молекулярной массы и вязкости расплава.

Акрилонитрил-бутадиен-стирольный пластик (АБС-пластик) в ВПС представлен старыми корпусами компьютеров, пылесосов, тонерных картриджей и автомобильными деталями (бамперы, фрагменты кузовов и отделки салонов). Для таких изделий характерны значительная длительность и энергетическая сложность процессов эксплуатации.

Сложность химического состава определяет развитие в АБС-пластиках термоокислительной деструкции, главным образом в поверхностном слое полимера, обусловленной окислительной деструкцией бутадиеновых звеньев. Старение АБС-пластиков проявляется в существенном снижении их ударной вязкости (от 80 до 15 кДж/м²) и трещинообразовании, при этом вязкость расплава немного понижается (до 20%).

Поликарбонат (ПК) в качестве вторичного сырья представлен в основном штучными литьевыми изделиями медицинского, пищевого и бытового назначения.

При старении не претерпевает изменений химического строения. Структурные превращения приводят к изменению цвета изделий и некоторому снижению вязкости расплава (до 10–15%). Деформационно-прочностные свойства вторичного ПК остаются практически на уровне исходных значений. ПК чувствителен

к гидролизу, в связи с чем при вторичной переработке требует тщательной сушки.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) является одним из наиболее вторично перерабатываемых полимеров. Поскольку 70% производимого ПЭТФ используется для изготовления пищевой тары, сроки эксплуатации которой минимальны, то вторичный ПЭТФ почти полностью сохраняет исходные физико-механические, деформационно-прочностные и реологические характеристики.

Полиамид (ПА) в ВПС представлен главным образом волокном и тканями, а также мелкими конструкционными деталями, полученными литьем под давлением.

В процессе старения в ПА происходят как структурные, так и химические превращения. Увеличивается степень кристалличности и снижаются относительное удлинение, прочность при растяжении, усталостная прочность и ударная вязкость.

Для *восстановления свойств ВПС* в технологии рециклирования используются два основных направления:

1) введение рекупирующих (восстанавливающих) добавок – пластификаторов, стабилизаторов, смазок, антипиренов, антистатиков и др. – непосредственно перед операцией пластикации и гранулирования;

2) смешение ВПС со свежим сырьем.

1.2.2. Технологический процесс рециклирования

Общая схема процесса рециклирования состоит из следующих стадий:

1) предварительная сортировка отходов – разделение сырья по видам полимеров и удаление металлических включений;

2) измельчение – превращение вторичного сырья в виде отработавших изделий в крошку с размером частиц до 10–15 мм, пригодную для дальнейших действий;

3) отмывка и сепарация – необходимы для удаления из ВПС загрязнений, металлических и иных неполимерных включений с последующей сушкой и дегазацией;

4) окончательная сортировка дробленки по видам полимеров. С этой целью применяются различные методы, в том числе и флотационный метод – разделение на тонущие и плавающие фракции (например, полиолефины концентрируются во «всплывающей» части, а ПВХ, полистирольные пластики и реактопласты – в «тонущей») с непрерывным центрифугированием.

Для пленочных материалов на этой стадии применяется *агломерация*, при которой обрезки пленки в результате неполного расплавления (при вальцевании, экструзии, нагревании воздухом) с последующим сдавливанием преобразуются в более плотные хлопья, пригодные к дальнейшей переработке в изделия;

5) проверка качества подготовленного сырья – заключается в оценке его реологических и простейших физико-химических свойств (температуры размягчения и плавления, текучести, содержания наполнителей);

6) разработка рецептур ВПС для конкретного использования;

7) окончательное смешение компонентов ВПС в соответствии с рецептурой – включает введение как свежего сырья, так и рекуперированных добавок. С этой целью используются как тихоходные барабанные смесители (биконические, У-образные, цилиндрические гладкие и с мешателями), так и скоростные одно- и двухстадийные смесители;

8) окончательная сушка приготовленного состава ВПС;

9) гомогенизация расплавлением, грануляция;

10) контроль качества рекуперируемого ВПС (показатель текучести расплава, плотность, температура плавления, прочность, твердость, теплостойкость, остаточная загрязненность, усадка).

Технологический процесс рециклирования термопластов с помощью типовой промышленной линии (рис. 1.1) состоит из следующих операций. После предварительной сортировки, отмывки и сушки крупноразмерные полимерные изделия поступают на кусковой измельчитель 1, а затем вместе с мелкогабаритными погонными и пленочными материалами на последующее измельчение до крошки (до 8–10 мм) в роторный ножевой измельчитель 2 и далее транспортером 3 в измельчитель пленочного типа 4, в котором измельчается до частиц размером до 3 мм. Приготовленный зернистый продукт пневмотранспортом 5 загружается в бункер-накопитель 6, а затем в бункер-дозатор 7, где в состав ВПС вводятся целевые добавки. В экструдер-пластикаторе 8 происходит расплавление диспергированного состава, который продавливается через головку в виде стренгов, охлаждается водой в ванне 9, а затем измельчается в грануляторе 10. Перед входом в гранулятор стренги могут обдуваться горячим воздухом для удаления влаги.

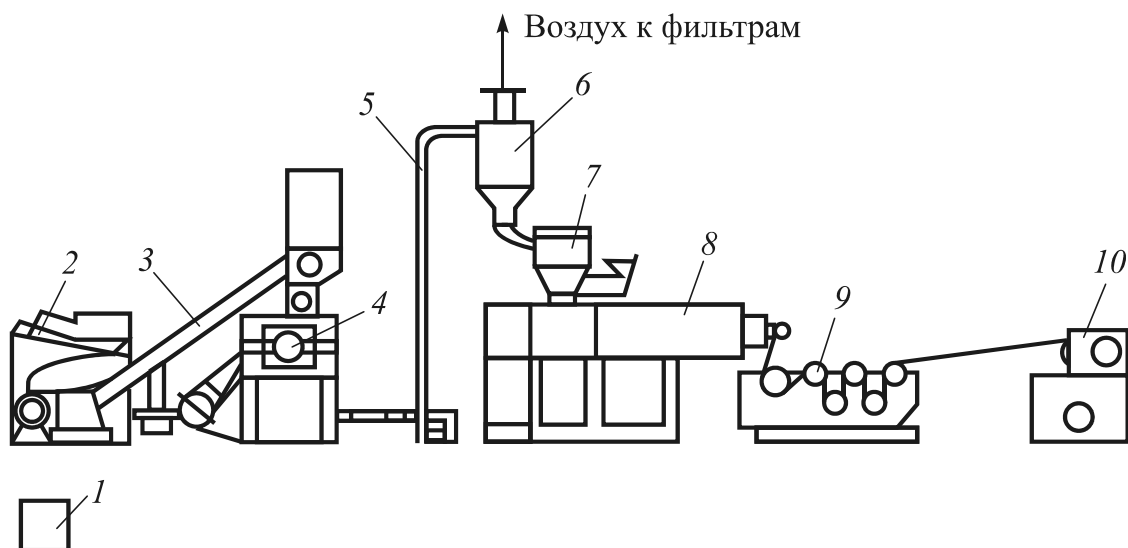


Рис. 1.1. Технологическая схема линии для грануляции отходов термопластов

В современных линиях рециклирования ВПС в качестве пластикаторов используют двухшнековые экструдеры, которые в сравнении с одношнековыми обладают рядом преимуществ: имеют значительно более высокую производительность, не зависят от степени наполнения ВПС, способны эффективно перерабатывать смеси из полимеров с различной температурой плавления и разными реологическими свойствами. В переработке ВПС двухшнековые экструдеры являются основным оборудованием.

1.2.3. Применение вторично переработанных пластмасс

Вторично переработанные полимерные материалы используются в производстве множества изделий: от бутылок для безалкогольных напитков до деталей автомобилей. Только в США сейчас выпускается около 1400 видов продукции из восстановленных пластмасс.

Преимущества использования вторичных пластмасс:

- 1) цена вторичных пластмасс в среднем на 20–25% ниже, чем у оригинальных аналогов;
- 2) меньше отходов приходится удалять или сжигать;
- 3) меньше тратится энергии и сырьевых материалов для производства оригинальных пластмасс;
- 4) меньше выбросов и отходов, связанных с производством оригинальных материалов.

Недостатки вторичных пластмасс:

1) ограничение их использования в ряде областей по причине высокотехнологичности многих стандартов, не допускающих применения вторичных пластмасс;

2) невозможность их использования при производстве изделий для контакта с пищевыми продуктами, лекарствами и косметикой;

3) ограничение использования там, где первостепенное значение имеет цвет изделий (пластмассы из бытовых отходов обычно имеют разнообразные цвета, и вторичный полимер получается темно-зеленым или черным);

4) возможные дефекты изделий (например, разнотолщинность).

В целом области применения вторичных пластмасс широки и зависят от типа полимера.

Полиэтилентерефталат. Почти 900 тыс. т бутылок или 18% от всего потребления ПЭТФ в мире ежегодно восстанавливается. Области применения для вторичного ПЭТФ включают волокна, листы, ремни и бутылки. Волокно из восстановленного ПЭТФ используется для изготовления одежды, ковровых покрытий, нетканого текстиля и волоконного наполнителя. Переработка бутылок из ПЭТФ в новые бутылки является более сложной задачей, особенно для контакта с пищевыми продуктами. Используют следующие приемы для применения вторичного ПЭТФ в производстве бутылок для пищевых контактов:

– соэкструзия бутылок со слоем восстановленного полимера, образующего «сэндвич» вместе с двумя слоями оригинального полимера;

– формование бутылок из 100% восстановленного полимера с использованием фрикционной мойки для производства чистого, высококачественного вторичного продукта.

Полиэтилен низкого давления. Из вторичного ПЭНД изготавливают упаковку (бутылки для отбеливателей, моющих средств и других бытовых химических продуктов), шпалы (пластмассовые брусья, которыми заменяют дерево в железнодорожных шпалах), баки, ящики для тары, трубы низкого давления (трубы дляливной канализации), фурнитуру и пленку (для потребительских упаковочных мешков и мешков для мусора).

Полиэтилен высокого давления. Восстановление изделий из ПЭВД ограничено, однако его перерабатывают в строительную (гидроизоляционную) и тепличную пленку, мешки для мусора.

Поливинилхлорид. Применение вторичного ПВХ включает наружную отделку, трубы и трубные соединения, сердечники шлангов, автомобильные брызговики, покрытия и половики.

Полипропилен. Повторно переработанный ПП находит широкое применение прежде всего в автомобильной промышленности для изготовления бамперов, обтекателей, элементов системы кондиционирования воздуха, приборных панелей. Также используется в производстве баков для мусора, цветочных горшков, ящиков и офисных принадлежностей (например, скоросшивателей).

Полистирол. Вторичная переработка ПС встречает больше ограничений, чем другие полимеры из-за трудностей как со сбором, так и, собственно, переработкой. Бывшие в употреблении емкости имеются в небольших количествах, а загрязнения их значительны (сыром, маргарином и др.), и эту тару труднее идентифицировать, чем бутылки из ПЭТФ и ПЭНД. Вторичный ПС применяется в сочетании с бетоном для производства изоляционных бетонных строительных панелей, обеспечивающих хорошую теплоизоляцию (США). ПС также используется для получения пластмассовых профилей, применяемых в строительстве и для изготовления мебели.

АБС-пластик. Известная германская химическая компания Bayer AG перерабатывает старые корпуса компьютеров в материал, пригодный для изготовления новых корпусов, а также производит вторично переработанный АБС-пластик для изготовления решеток радиаторов для автомобилей Volkswagen, состоящий на 30% из использованных ранее радиаторных решеток. Компания Hewlett Packard использует 25% вторичного материала в своих принтерах. Из переработанного АБС-пластика изготавливают современную мебель: стулья, кресла и столики для кафе.

1.3. Химическая (третичная) переработка пластических масс

Механическая переработка (первичная или вторичная) является предпочтительным направлением восстановления пластмасс, так как она сохраняет максимальное количество ценных продуктов. Однако механическая переработка часто ограничена влиянием таких факторов, как загрязнение, прогрессирующая деградация свойств, сбыт конечных изделий и т. д.

В то же время сжигание является очень эффективным способом уничтожения больших объемов утилизированных пластмасс, но в этом случае из мусора извлекается лишь небольшая доля полезных продуктов.

Между этими крайними подходами существует еще одно направление использования полимерных отходов – химическая переработка, называемая также сырьевой или третичной переработкой.

Третичная переработка – это химическая обработка использованных полимеров, продуктами которой являются мономеры, химикаты или топливо.

Химическая переработка позволяет восстанавливать большое количество отходов, и не имеет ряда ограничений, существенных для механической переработки. Зачастую продукты, получаемые путем химической переработки утильных пластмасс, имеют стоимость, гораздо более низкую, нежели полученные классическим синтезом. Технологии этого типа являются безотходными или же отходы минимальны, и они менее сложны, чем традиционные технологии.

К химической переработке можно отнести любые технологии, в основе которых лежат управляемые химические реакции. Это определение включает следующие реакции:

- «расстегивающая» деполимеризация в мономер;
- пошаговая деструкция к низкой молекулярной массе через расщепление определенных цепных связей;
- наращивание цепей для восстановления молекулярной массы;
- пиролиз с образованием сложной смеси газообразных, жидких и твердых продуктов;
- реакционное смешение различных полимеров с образованием *in situ* привитых или блок-сополимеров;
- биодеструкция;
- сжигание.

Химическая переработка (в более узком смысле) – производство имеющих ценность химических продуктов из отходов полимерных материалов с помощью экономически оправданных процессов. Это определение более точно в направлении рассматриваемых в настоящем разделе процессов, поскольку исключает биодеструкцию и сжигание полимерных отходов.

Полимеры, используемые в процессах химической переработки полимерных отходов, различаются по легкости химической деструкции. Наиболее легко деполимеризуются полимеры

поликонденсационного типа (полиэфир, полиамид, поликарбонат, полиуретаны и др.). Химическая связь в молекулах этих полимеров такова, что при подводе тепла и давления в присутствии химического агента она разрывается с образованием более коротких цепей (гидролиз, алкоголиз, гликолиз, аминализ и др.). Продукты, получающиеся при их химической переработке, – мономеры или смесь олигомеров с концевыми функциональными группами. Мономеры требуют дальнейшей очистки с целью достижения чистоты для повторной поликонденсации, а смесь олигомеров, получающаяся при химическом разложении обычно используется без дальнейшей очистки (за исключением фильтрации).

Деполимеризация полимеров полимеризационного типа (полистирол, полиакрилаты) реализуется путем «расстегивания» химических связей. Этот процесс требует правильного подбора условий и катализаторов. Если распад цепи на мономеры происходит медленнее, чем реакции передачи цепи, то образуется сложная смесь продуктов с молекулярной массой от низкой до средней. Однако экономически невыгодно получать индивидуальные химические продукты из смесей, поэтому рекомендуется их использовать в качестве топлива или добавок при переработке нефти.

Наиболее трудными материалами для химической переработки являются реактопласты (кроме ПУ), потому что их сшитые молекулы противостоят химическим воздействиям. В этом случае успешно применяется пиролиз.

Химическая переработка с увеличением молекулярной массы или химическая модификация вместо химического разложения применяется в отношении пластмасс довольно редко. Эти процессы требуют тщательного контроля реакций и обычно проводятся при использовании полимеров в виде расплавов в экструдерах. Наибольший интерес проявляется к ПЭТФ, но подход может быть реализован и в отношении многих других полимеров, особенно для получения блок-сополимеров реакцией межцепного обмена.

1.3.1. Полиэфиры

Среди различных типов полимеров полиэфиры наиболее просты в химической переработке, потому что эфирные мостики полимерных цепей легко вступают в реакции с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, гликоли и др.), давая высокий выход полезных продуктов. Несмотря на то что все полиэфиры могут быть переработаны по этой схеме, ПЭТФ является единственным

из подвергающихся третичной переработке ввиду простоты сбора и огромного количества использованных бутылок, волоконного утиля и фотопленок. В связи с этим химическая переработка полиэфиров будет рассмотрена на примере полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

Гидролиз ПЭТФ. Для получения терефталевой кислоты (ТК) и этиленгликоля (ЭГ) из ПЭТФ применяются различные гидролизные технологии. Технология RECOPET (Франция) использует концентрированный раствор щелочи для гидролиза ПЭТФ. Реакция проводится под небольшим вакуумом при температуре 150°C и во время реакции дистиллируется ЭГ. Получаемый терефталат натрия разбавляется водой, накапливается и очищается, а затем при окислении серной кислотой ТК осаждается, фильтруется, промывается и высушивается. Следов олигомеров или гликоля в ее составе не обнаруживается. ТК восстанавливается с выходом, близким 100%, составом и кислотным числом, сравнимыми с коммерческой ТК.

При данной технологии можно перерабатывать вторичный ПЭТФ при любом цвете сырья и даже в присутствии других полимеров (например, в присутствии до 10% ПВХ и примесей, таких как масло, бумага и клей).

Алкоголиз ПЭТФ. Реакция алкоголиза протекает под воздействием метанола в избытке при высоких температурах и давлениях в присутствии катализатора – NaOH. Продуктами реакции алкоголиза являются диметилтерефталат (ДМТ) и ЭГ.

Разработан также двухступенчатый процесс химического разложения ПЭТФ алкоголизом. На первой стадии ПЭТФ с избытком метанола нагревается при перемешивании при температуре 190–210°C и под давлением 3–4 МПа в течение 7–13 мин. На второй стадии реакционная смесь вводится во второй реактор, в котором алкоголиз протекает при температуре 180–200°C под давлением 3–4 МПа без перемешивания. Выход ДМТ по двухступенчатой технологии составляет более 99%.

Сравнение химического разложения ПЭТФ алкоголизом с гидролитическим процессом показало, что небольшое увеличение стоимости за счет использования метанола компенсируется более простыми операциями разделения и очистки, необходимыми для получения чистых ДМТ и ЭГ.

Если вместо метанола использовать длинноцепные первичные спирты, то можно получать пластификаторы для ПВХ. Таким спо-

собом при использовании в качестве длинноцепного первичного спирта 2-этилгексанола для деполимеризации утильных бутылок из ПЭТФ получают диоктилтерефталат (ДОТФ) с высоким выходом, который по своему составу не уступает оригинальному коммерческому ДОТФ и может заменять обычно используемый диоктилфталат в качестве пластификатора для ПВХ.

Гликолиз ПЭТФ. Кроме воды и метанола, для химической переработки ПЭТФ можно использовать гликоли. Реакция проводится при атмосферном давлении при температурах 210–250°C с добавлением трансэтерифицированных катализаторов (ацетат цинка) для уменьшения продолжительности реакции.

Продукты, которые можно получить при гликолитических процессах полиэтилентерефталата зависят от типа используемого гликоля и соотношения ПЭТФ/гликоль.

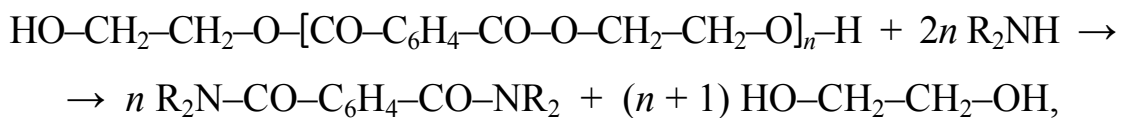
Если ЭГ используется в большом количестве, то получают *бис*-оксиэтилтерефталат (БОЭТ) с высоким выходом (более 90%) и высокой степенью чистоты. БОЭТ можно применять на второй стадии полимеризации для получения нового ПЭТФ либо для получения твердого полиуретана.

При снижении молярного соотношения ЭГ/ПЭТФ получается смесь олигомеров. Их средняя молекулярная масса тем выше, чем ниже соотношение исходных реагентов. Полученную смесь олигомеров подвергают фильтрации для отделения твердых примесей, после чего горячую олигомерную смесь можно использовать на второй стадии получения полиэфиров прямой полимеризацией, сочетая олигомерную смесь с потоком продуктов из первого реактора. Благодаря исключению стадий разделения и очистки продуктов деполимеризации данный процесс является экономически выгодным, однако ПЭТФ, полученный этим способом, нельзя применять для контакта с пищевыми продуктами, так как в данном процессе не удаляются примеси, растворенные в утильном полимере. Поэтому описанная технология предпочтительна для переработки ПЭТФ с низкой степенью загрязнения.

Если вместо ЭГ используют другие гликоли, получается смесь олигомерных сополимеров. Усредненный состав олигомеров зависит от типов относительного содержания гликолей.

Другие реакции деполимеризации ПЭТФ. Кроме широко распространенных реактивов, таких как вода, метанол, гликоли, минеральные кислоты и щелочи, для получения продукции из отходов ПЭТФ можно применять и редко используемые реактивы.

Для деполимеризации ПЭТФ пригодны аммиак и амины. Аммиак и алифатические амины являются органическими основаниями, которые расщепляют эфирные связи полиэфира при более мягких условиях, чем первичные гидроксильные группы (алкоголиз или гликолиз), по реакции



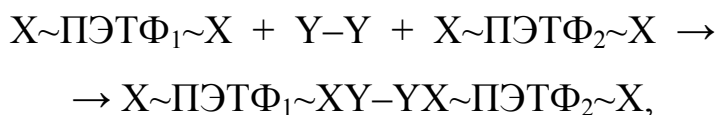
где R = H или алкильная группа.

Терефталдиамид получают по реакции ПЭТФ из отходов с безводным аммиаком в ЭГ при температуре 120–180°C под давлением 2 МПа. Выход терефталдиамида составляет более 90% при степени чистоты более 99%.

Деструкция ПЭТФ аллиламином осуществляется при температурах менее 180°C и давлении 1,5–2 МПа без катализатора. Продуктом данной технологии является очень чистый N,N'-диаллилтерефталдиамид, который может использоваться в качестве твердого высокотемпературного сшивающего агента. Глубокий аминолиз ПЭТФ способствует получению сырья для синтеза жесткого пенаполиуретана.

Химическая модификация ПЭТФ. Один из способов химической модификации ПЭТФ заключается в осуществлении реакции утилизированного полимера с подходящими удлинителями цепей для увеличения молекулярной массы в условиях процесса экструзии. Продуктом данного процесса является высокомолекулярный ПЭТФ, пригодный для производства высокопрочных промышленных нитей.

Данный процесс использует присутствие реакционных гидроксильных и карбоксильных концевых групп в цепях полиэфира по реакции:



где X = –ОН или –COOH; Y–Y – удлинитель цепи.

Немаловажное значение в этих процессах играет выбор удлинителя цепи, при котором необходимо учитывать следующие требования:

- бифункциональность;
- термостойкость;

– способность к быстрым и почти необратимым реакциям с концевыми группами полимера при обычных условиях экструзионного процесса;

– отсутствие побочных летучих продуктов при протекании реакции удлинения цепи полимера.

Поскольку удлинители цепей реагируют с концевыми группами ПЭТФ, соотношение групп $-\text{OH}/-\text{COOH}$ имеет важное значение при выборе удлинителя. Но так как обычно в ПЭТФ преобладают гидроксильные группы, целесообразно выбирать удлинители, способные реагировать преимущественно с OH -группами. Наиболее эффективными удлинителями цепи ПЭТФ являются пиромеллитовый диангидрид и терефталоилбислауролактам.

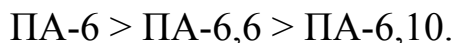
1.3.2. Полиамиды

Полиамиды – это полимеры, содержащие повторяющиеся амидные группы $-\text{NH}-\text{CO}-$ в скелете полимерной цепи. Поликапролактам (полиамид-6 или нейлон-6) и полигексаметиленадипамид (полиамид-6,6 или нейлон-6,6) обладают наилучшим сочетанием свойств и стоимостью производства и являются наиболее важными полиамидами. ПА используются в производстве синтетических волокон (для ковров, чулочно-носочных изделий, промышленных нитей и армирования шин), а также в качестве технических полимеров.

Гидролиз ПА. Технология химической переработки полиамида-6 гидролизом внедрена в промышленность. В Италии уже несколько лет работает завод с производительностью 15 тыс. т/год. По этой технологии перерабатывается полиамид-6, содержащий диоксид титана, пластификаторы, антиоксиданты, красители и другие примеси. Деполимеризация ПА-6 в капролактам данным способом является двухстадийным процессом. Сначала протекает частичный гидролиз ПА-6 при температуре между 150 и 220°C и давлении от 0,4 до 2,5 МПа в отсутствие катализатора. Вторая стадия проводится при температуре 220–280°C с перегретым паром и H_2SO_4 в качестве катализатора. Конечный капролактам очищают от различных примесей подщелачиванием, обработкой активированным углем, окислением KMnO_4 , удалением воды вакуумной дистилляцией.

В среде сильных кислот (например, H_2SO_4) деструкция ПА идет быстро даже при низкой температуре (85°C). При этом скорость кислотного катализа зависит от строения полиамида.

Скорость деструкции наиболее распространенных полиамидов убывает в ряду



Аммонолиз ПА. Существует две основные технологии аммонолиза ПА-6,6:

- 1) одностадийный процесс аммонолиза;
- 2) двухстадийный процесс аммонолиза.

Одностадийный процесс аммонолиза ПА-6,6 осуществляется в относительно жестких условиях: при температуре 320°C под давлением $P_{\text{NH}_3} = 6,9$ МПа в течение 1,5 ч. Однако одностадийный процесс аммонолиза имеет недостатки:

- низкий выход мономеров – 18% гексаметилендиамина и 17% адипонитрила;
- образование большого количества смолы в результате протекания процессов термической деструкции.

В связи с указанными недостатками наиболее эффективным является двухстадийный процесс, который включает:

1) аммонолиз ПА-6,6 с жидким *n*-бутиламином, вводимым в реактор при температуре 300°C и давлении 5 МПа. В результате протекания данной реакции образуется два продукта: гексаметилендиамин и *N,N'*-дибутиладипамид, который удаляется газовым потоком. Через 1,5 ч деполимеризуется около 50% ПА-6,6. При этом суммарный выход гексаметилендиамина и дибутиладипамида составляет 60%, оставшиеся 40% продуктов занимают олигомеры, которые легко разделяются и перерабатываются в реакторе в непрерывном режиме. Продукты термической деструкции присутствуют лишь в виде следов;

2) аммонолиз *N,N'*-дибутиладипамида, проводимый при температуре 280–300°C и давлении 5 МПа в присутствии катализатора H_3PO_4 , вводимого в количественном содержании 3,5 мас. %. В результате образуются адипонитрил и *n*-бутиламин, который можно переработать. Из-за большой доли побочных реакций восстанавливается лишь 50% от адипонитрила. Однако введение ПА-6 существенно повышает выход продуктов от деполимеризации ПА-6,6.

Аминолиз ПА. Аминолиз линейного полиамида, проводимый с небольшими контролируруемыми количествами диаминов, дает смесь олигомеров с концевыми первичными аминогруппами. Средняя молекулярная масса образующихся олигомеров тем выше, чем меньше количество диамина. Продукты аминализа поли-

амидов могут быть использованы для последующей реакции с другими мономерами, например эпоксидными смолами, для приготовления адгезивных веществ, красок, блок-сополимеров и т. д.

Химическая модификация ПА. Подобно полиэфирам полиамиды также могут реагировать с подходящими удлинителями цепей для увеличения молекулярной массы вторичного ПА. Образующийся высокомолекулярный полиамид можно использовать в приложениях, требующих высокой прочности расплава во время переработки.

В качестве удлинителей цепей ПА используют дифенилкарбонат, дифенилизофталат и трифенилфосфит. Однако во время реактивной экструзии они регенерируют нежелательный побочный продукт (фенол) и по этой причине предпочтительнее применять более эффективные удлинители, такие как *бис*-ациллактамы, функциональные ациллактамовые группы которых легко реагируют с концевыми аминогруппами полиамидов.

1.3.3. Полиуретаны

Полиуретаны – это многообразные продукты, основной особенностью которых является наличие в скелете цепи уретановых групп $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$. Образуются ПУ по реакции взаимодействия изоцианатов с соединениями, содержащими активные атомы водорода, например со спиртами (чаще олигоэфирами с концевыми ОН-группами). В общем случае скелет полимерной цепи ПУ включает и другие функциональные группы (мочевины, амида, эфира, изоцианурата и др.).

Среди полиуретановых полимерных материалов присутствуют гибкие и жесткие пенополиуретаны, эластомеры, полученные реакционным литьем под давлением. Химическая переработка ПУ особенно выгодна и привлекательна в тех случаях, когда обычные технологии переработки трудноприменимы, как, например, для полиуретанов-реактопластов.

Разработано несколько способов химической переработки ПУ, в том числе и термореактивных полиуретанов: гидролиз, алкоголиз, аминолиз.

Данные технологии протекают, как правило, по реакции обмена карбаматных групп, ведущей к управляемой деструкции ПУ, включая сшитые трехмерные сетки, с образованием низкомолекулярных фрагментов, которые можно использовать полностью или частично для синтеза нового ПУ.

Гидролиз ПУ. Гидролиз основан на реакции обмена ПУ с водой или водяным паром и сопровождается расщеплением уретановых групп с образованием ароматических диаминов, многоатомных спиртов и диоксида углерода как побочных продуктов.

Функциональные группы мочевины и изоцианурата в структуре цепи ПУ ведут к образованию аминов и дополнительного количества диоксида углерода. По этой причине гидролиз является простой реакцией, в результате которой получаются смеси ди- или полиаминов, диолов или высокомолекулярных спиртов.

Недостатки данной технологии:

- 1) образующиеся диамины токсичны;
- 2) смеси требуют дорогостоящих операций по их разделению.

Существует много технологий по переработке полиуретанов гидролизом, отличающихся между собой условиями проведения и аппаратным оформлением. Технология гидролиза ПУ непрерывным способом базируется на использовании в качестве основного оборудования вертикального двухшнекового экструдера. Этот процесс обеспечивает восстановление 60–80% высокомолекулярных спиртов из ПУ-отходов при основном катализе. Процесс осуществляется при температуре 288°C за 10–28 мин в присутствии активирующего агента – четверичного аммониевого соединения.

Гликолиз ПУ. Гликолиз – самый эффективный процесс для химической переработки отходов ПУ в сырьевые материалы, и до настоящего времени он является единственным процессом химической переработки ПУ, который нашел применение в промышленном масштабе.

Реакция гликолиза ПУ в присутствии селективного катализатора протекает при температуре 180–200°C и атмосферном давлении.

Продолжительность реакции в зависимости от вида ПУ, типа реактора и катализатора может достигать 12 ч. Продукты реакции – жидкие высокомолекулярные спирты, содержащие уретановые связи в скелете, которые могут быть использованы повторно самостоятельно или в сочетании с оригинальными спиртами, а также в производстве нового ПУ.

В процессах восстановления ПУ по реакции гликолиза можно использовать его отходы из многих источников: гибких и жестких пенополиуретанов, микропористых эластомеров и эластомеров, полученных реакционным литьем под давлением.

Конечный состав продуктов гликолиза зависит от химического строения отходов ПУ, типа используемых гликолей, соотноше-

ния ПУ/гликоль, катализатора и температуры реакции. Химия гликолиза часто усложнена присутствием в цепи ПУ различных групп, например мочевины, изоциануратов, аллофанатов и эфиров. Кроме того, при температуре технологического процесса имеют место различные побочные реакции, ведущие к образованию исходных аминов, изоцианатов и разнообразных продуктов реакций этих аминов с карбаматными группами.

Гликолиз гибкого вспененного водой пенополиуретана, содержащего группы уретана и мочевины, проводят в присутствии этиленгликоля при температуре его кипения (около 190°C) при атмосферном давлении и в присутствии металлоорганического катализатора. Использование низкомолекулярного гликоля позволяет работать при экономически более привлекательном отношении полимер/гликоль. При отношении полимер/гликоль, равном 1/1, и продолжительности процесса 2 ч получающийся продукт при охлаждении до комнатной температуры распадается на две жидкие фазы и одну твердую с массовыми отношениями 44 : 54 : 2 соответственно. Увеличение отношения полимер/гликоль ведет к увеличению количества твердой фазы (7–8% при отношении полимер/гликоль, равном 4). Это приводит к заметному расслоению продуктов реакции, что требует проведения дорогостоящих операций их разделения и очистки.

Недостатком данного процесса является образование свободных аминов в количествах, превышающих уровень безопасного использования продуктов гликолиза без предварительных мер предосторожности. Эту проблему можно решать введением в зону реакции химически активных продуктов, используемых для снижения уровня нежелательных компонентов. В качестве таких веществ можно использовать алкиленовые оксиды (оксиды этилена или пропилена), циклические карбонаты, акриловые кислоты и глицидилэфиры. После реакции производные остаются как компоненты полиолов из вторичного продукта и, в конечном счете, встраиваются в новый полимер.

Основные продукты процесса гидролитической деструкции – высокомолекулярные спирты – широко используются в качестве сырья для производства жестких или полужестких полиуретанов. Использование сочетания оригинальных и восстановленных спиртов в подходящем соотношении приводит к улучшению физических свойств ПУ (теплопроводности и прочности при сжатии) по сравнению с ПУ, полученными только из оригинальных спиртов. Это объясняется

малыми размерами и высокой однородностью ячеек в пенополиуретане, благодаря лучшей совместимости восстановленных спиртов с диизоцианатами по сравнению с оригинальными полиолами.

Аммонолиз ПУ. Кроме деполимеризации ПУ посредством гидролиза и гликолиза, известно несколько примеров аммонолиза ПУ. Процесс разложения пенополиуретанов можно осуществлять в присутствии аммиака или аминов (диэтилентриамин или моноэтанолamina). Деполимеризованные продукты реакции, содержащие смесь полиолов, мочевины и аминов, вводят в реакцию с алкиленовым оксидом (оксидом этилена или пропилена), которая протекает при 120–140°C и результатом которой является превращение аминов в высокомолекулярные спирты.

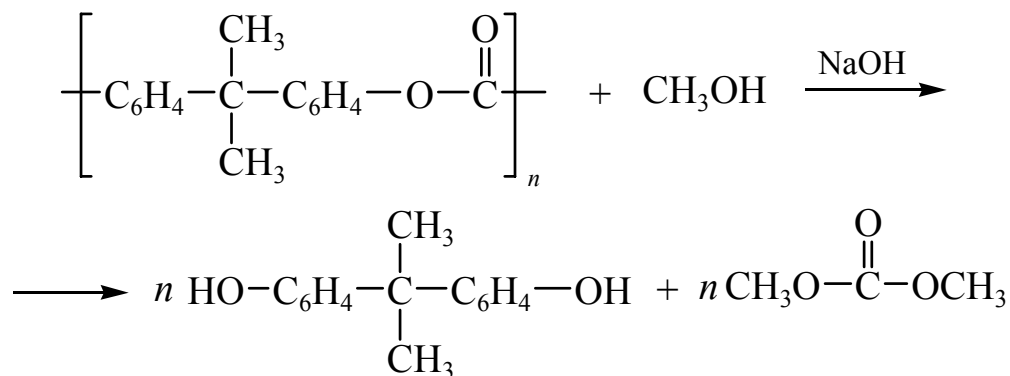
Получаемые таким образом полиолы можно применять для приготовления того же ПУ, а амины можно конвертировать в соответствующие изоцианаты.

1.3.4. Поликарбонаты

Поликарбонаты – это полимеры, характеризующиеся наличием повторяющейся карбонатной группы $-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{CO}-$ в скелете полимерной цепи.

Подобно другим полимерам поликонденсационного типа (полиэфиры, ПА, ПУ), ПК легко расщепляется на мономеры или олигомеры посредством реакций гидролиза, аминализа, переэтерификации. Наиболее распространенным способом третичной переработки поликарбонатов является метанолиз и переэтерификация.

Метанолиз ПК. Технология деполимеризации основана на реакции метанолиза ПК на основе бисфенола А, которая проводится в мягких условиях в смешанном растворе метанола и соразтворителя в присутствии щелочного катализатора. В результате ПК деполимеризуется почти до чистого исходного мономера, бисфенола А и диметилкарбоната.



ПК в виде таблеток добавляется в спиртовой раствор NaOH в смеси с сорастворителем (диоксаном). Присутствие органического сорастворителя в объемном соотношении 1 : 1 или 2 : 1 относительно метанола дает сильный ускоряющий эффект, полную деполимеризацию до бисфенола А и образование в качестве побочного продукта диметилкарбоната вместо карбоната натрия. Причиной этого сильного ускоряющего эффекта является то обстоятельство, что растворитель может растворять поверхностный слой твердого ПК или вызывать его набухание лучше, чем метанол. Полимер разлагается при перемешивании при температуре 40–60°C в течение 1–2 ч до полной деполимеризации. Кристаллический порошок бисфенола А получается при высаждении реакционной смеси в воду или толуол. Выход чистого бисфенола А (без его натриевой соли) составляет 94–96%.

Переэтерификация ПК. Наибольшее распространение для химической переработки ПК получили процессы его переэтерификации алифатическими или ароматическими монооксисоединениями.

Существует технология непрерывного восстановления диоксисоединений и эфиров карбоновых кислот из утильного ПК. В этом процессе полимер и монооксисоединение, например метанол или фенол, реагируют в дистилляционной колонне в присутствии переэтерификационного катализатора. Оба компонента непрерывно вводятся в дистилляционную колонну – ПК в расплаве или растворе – сверху, а монооксисоединение в паровой фазе – снизу. Процесс проводится при нормальном давлении и температуре от 70 до 170°C. Эфиры карбоновых кислот, содержащие фракции монооксисоединения, непрерывно удаляются сверху дистилляционной колонны, а диоксисоединения отводятся снизу. Химикаты-добавки, нерастворимые в расплаве ПК, можно удалять фильтрацией или центрифугированием до введения в деполимеризационную колонну, тогда как растворимые добавки удаляются из диоксисоединений в конце переэтерификационного процесса посредством дистилляции или кристаллизации.

Ароматическое диоксисоединение и диарилкарбонат восстанавливают из отходов ароматических ПК с помощью реакции переэтерификации ПК с ароматическим монооксисоединением. Каскад дистилляционных колонн позволяет осуществить эффективное разделение и восстановление монооксисоединения, диарилкарбоната и ароматического соединения из кипящей смеси. Монооксисоединение затем используют повторно в том же самом процессе.

1.3.5. Полистирол и его сополимеры

Ударопрочный полистирол, АБС-пластик, стиролакрилонитрильный сополимер, бутадиен-стирольный каучук и др. являются полимерами полимеризационного типа.

Химическая переработка полистирола и стирольных полимеров осуществляется по пути «расстегивающей» деполимеризации, дающей мономеры при заданных условиях реакции (при температурах, выше предельной температуры T_c , и в присутствии подходящих катализаторов или инициаторов для генерации активных центров: радикалов или ионов). Выход стирола зависит от термодинамических характеристик полимера, T_c и кинетических факторов (относительной скорости побочных реакций, типа катализатора или инициатора и скорости удаления низкомолекулярных побочных реакций). Таким образом, в зависимости от конкретных условий реакции могут быть получены различные продукты с различным выходом.

Термодеструкция ПС в отсутствие катализатора протекает по свободнорадикальному механизму и приводит к выходу стирола в диапазоне от 40 до 75%. Наряду со стиролом образуются значительные количества димера стирола, толуола, α -метилстирола и этилбензола. Однако реакция деполимеризации может быть кинетически заторможена и (или) снижен выход мономера из-за наличия побочных реакций (например, реакций роста цепи активных центров). Поэтому необходимы использование подходящего катализатора (кислотного либо щелочного) или инициатора и правильно подобранные условия реакции деполимеризации.

Технология деполимеризации ПС непрерывным способом осуществляется в реакторе из нержавеющей стали при температурах от 350 до 550°C. Полистирол растворяют в среде бензола до концентрации 6,5% и подвергают термическому или каталитическому разложению в течение 9–12 ч. В качестве катализаторов могут быть использованы цеолиты, минеральные кислоты или оксиды металлов. Способ деполимеризации ПС оказывает существенное влияние на качественное и количественное содержание образующейся смеси продуктов.

Низкий выход стирола и высокий процент образования кокса являются сдерживающими факторами для использования в качестве катализатора цеолита для вторичной переработки ПС.

При использовании оксидов металлов (MgO, CaO и BaO) выход стирола возрастает до 62–71% в сравнении с термодеструкцией.

Наиболее эффективным катализатором является ВаО, так как он максимально увеличивает выход стирола и его димера, а также способствует увеличению скорости деполимеризации.

1.3.6. Поливинилхлорид

Поливинилхлорид является дешевым и широко используемым полимером, который находит применение как в жестких изделиях (бутылки, листы, трубы, оконные рамы, профили), так и в гибких продуктах (оболочки проводов и кабелей, упаковочная пленка, игрушки, гибкие трубки). Пластмассы на основе ПВХ содержат множество функциональных добавок, таких как пластификаторы, наполнители, смазки, термостабилизаторы, вещества, улучшающие обработку, красители и другие добавки, которые позволяют улучшить функциональные свойства изделий из ПВХ и устранить недостатки, обусловленные хрупкостью, невысокой термической стабильностью и высокой вязкостью данного полимера.

В связи с этим отходы ПВХ представляют собой сложные непостоянные по составу материалы, которые трудно перерабатывать механическим путем.

В то же время существует удобная технология переработки ПВХ-отходов простым термическим дегидрохлорированием ПВХ, которое быстро протекает при относительно низких температурах (выше 190°C). Образующийся при протекании этой реакции HCl восстанавливают, чтобы использовать для последующего получения мономера винилхлорида и дальнейшего производства ПВХ.

Таким образом, процесс химической переработки отходов ПВХ состоит из следующих стадий:

- 1) сжигание ПВХ;
- 2) очистка HCl;
- 3) очистка газовых отходов и отработанной воды.

Вращающаяся печь загружается измельченным до размеров 20–30 мм ПВХ, смешанным с порошкообразным лигнитом и песком (лигнит ускоряет разложение, а песок служит агентом минерализации). Воздух и 30%-ный раствор CaCl_2 также вводятся во вращающуюся печь. Время нахождения в печи при температуре 1200°C – 50 мин. Газ из отходов, выходящий из печи, поступает в камеру постобжига, где при температуре 1200°C завершается сгорание. Выделение HCl из газа отходов проводится по трехстадийной схеме охлаждения-поглощения, в результате которой получается 20%-ный раствор HCl. Остаточный газ сбрасывается

в атмосферу после тщательной очистки. Отработанный раствор CaCl_2 и водная фаза также поступают на очистку, а затем в рецикл.

Следы полихлорированных дибензодиоксинов и полихлорированных дибензофуранов, а также соединения тяжелых металлов, присутствующие в остатке после обработки воды из отходов, должны захораниваться на свалках для опасных веществ.

Высвобождаемый при отжиге HCl восстанавливается, концентрируется, очищается и вводится в систему производства мономерного винилхлорида для получения нового ПВХ, завершая таким образом хлорный цикл. Выход HCl по данной технологии $>98\%$.

Энергия, высвобождаемая при сжигании, используется для генерации пара и электроэнергии.

В условиях сжигания CaCl_2 превращается в силикат кальция и HCl . В то время как HCl восстанавливается по вышеописанной схеме, расплавленный шлак, состоящий в основном из CaSiO_3 , SiO_2 , TiO_2 , выгружается из печи и отверждается в водяной бане, что ведет к образованию нейтрального, устойчивого к выщелачиванию материала, который можно использовать как строительный материал.

1.3.7. Полиметилметакрилат

Полиметилметакрилат (ПММА) в отличие от других полимеров легко деполимеризуется с высокой конверсией (95–100%) при температурах выше 300°C и дает мономерный метилметакрилат (ММА) высокой степени чистоты.

Вторичная переработка ПММА касается, прежде всего, промышленных отходов. Небольшие количества этого полимера восстанавливаются из отслуживших автомобильных деталей. Но переработка промышленных отходов распространена в гораздо большей степени, так как они являются относительно чистыми материалами, а не смесью пластиков.

Деструкция ПММА протекает путем термической свободно-радикальной реакции по механизму «расстегивания», т. е. последовательного отщепления звеньев мономера.

Химическая переработка ПММА не только способствует уменьшению твердых отходов, вывозимых на свалки, но также весьма выгодна экономически, так как вторичный материал конкурирует в цене с первичным сырьем. А для производителей полиакрилатов уменьшение стоимости сырья даже при частичном замещении оригинального ММА восстановленным мономером (той же степени чистоты) оказывается значительным.

Существует несколько способов термической деполимеризации ПММА.

Деполимеризация ПММА в расплаве. По данному способу акриловые отходы измельчаются на куски размером 1–5 см и разлагаются на поверхности ванны с расплавом металла или его соли при температуре 400–500°C. Пары мономерного ММА конденсируются и собираются, а остаток разложения удаляется. После очистки мономера вакуумной дистилляцией чистота ММА в этом процессе достигает 99%. Это самый распространенный способ переработки акриловых отходов.

Деполимеризация ПММА сухой дистилляцией. На стадии сухой дистилляции измельченные отходы ПММА нагреваются при атмосферном давлении и температуре, превышающей температуру деполимеризации. После конденсации мономерный пар может быть подвергнут фракционной дистилляции для повышения степени чистоты ММА. Основные недостатки метода сухой дистилляции заключаются в низком тепловом КПД и трудности удаления остатка от разложения, оседающего на стенках дистилляционного сосуда.

Деполимеризация акриловых отходов с использованием перегретого пара в качестве теплоносителя происходит в деполимеризационной колонне, в которой перегретый пар вводится снизу. Небольшой размер частиц ПММА позволяет вводить материал отходов с помощью инертного газа (азота) навстречу потоку пара. Диапазон температур в деполимеризационной колонне составляет 550–790 и 400–550°C в нижней и верхней зонах соответственно. Мономерный пар конденсируется и дистиллируется. Чистота ММА выше 99%.

Деполимеризация ПММА при экструзии. В этом случае отходы загружаются в одно- или двухшнековый экструдер, снабженный системой дегазации. Нагрев обеспечивается наружным электронагревателем и энергией сдвига от вращательного движения шнека. После первой зоны плавления (около 250°C) полимер испытывает термодеструкцию при температурах 500–600°C. Мономерный пар, выходящий из цилиндра экструдера через вентиляционные отверстия, конденсируется, собирается и подвергается очистке дистилляцией. Чистота мономера 99%. Основным преимуществом данной технологии является простота отделения побочных продуктов. Все остаточные материалы, которые не деполимеризовались (неорганические остатки, красители, химикаты-добавки

и неакриловые полимерные материалы) выходят через экструдер и собираются в специальном контейнере.

Деполимеризация ПММА микроволновым нагревом. Микроволновой нагрев проводится в микроволновой камере при промышленных частотах (обычно 2450 МГц) по непрерывной и периодической схемам. Температура деполимеризации лежит в области между 300 и 400°C. Дальнейший нагрев свыше 400°C может приводить к образованию нежелательных углеродистых продуктов. Для выноса газообразных продуктов разложения из зоны реакции применяется азот. Периодически необходимо удалять из микроволнового реактора остаточные материалы. По данному способу потеря массы полимера достигает 94–98%, при этом чистота мономерного продукта составляет 96–99%. Преимуществом данной технологии является более низкая стоимость ММА, чем по способу в расплаве.

1.3.8. Политетрафторэтилен

Полиэтилентерефталат (ПТФЭ) является уникальным полимером, обладающим особыми свойствами, такими как высокая термостабильность, высокая химическая стойкость, низкий коэффициент трения, низкое водопоглощение и др., благодаря которым данный полимер высоко ценится на рынке.

По причине высокой стоимости данного полимера его повторной переработке уделяют пристальное внимание, несмотря на высокую стоимость сбора отходов, обусловливаемую малым размером типичных изделий из ПТФЭ. Механическая повторная переработка данного полимера дает изделия низкого качества (трубы, профили), поэтому с успехом может применяться химическая переработка ПТФЭ, которая дает высокие выходы тетрафторэтилена, гексафторпропилена и циклооктафторбутана – мономеров, которые можно повторно использовать для производства новых фторполимеров.

Особенностью химической переработки ПТФЭ является возможность обрабатывать изделия из ПТФЭ без необходимости перемалывания отходов на мелкие частицы и производить мономеры, пригодные после очистки для повторной полимеризации.

Медленное разложение ПТФЭ происходит при температуре выше 260°C, быстрое – выше 400°C. Реакция идет по свободнорадикальному механизму с образованием свободных радикалов путем расщепления цепей разрывом С–С связей, затем происходит

образование тетрафторэтилена (по механизму «расстегивания») и бирадикалов CF_2 . Вторичные реакции приводят к образованию дальнейших продуктов, состав которых зависит от температуры, давления и среды, при которых протекает реакция. В числе основных продуктов, кроме тетрафторэтилена, гексафторпропилена, циклооктафторбутана и других фторуглеродов, образуется также очень токсичное вещество – перфторизобутен.

Наиболее простой непрерывный процесс пиролиза проводят во флюидизированном слое с паром в качестве флюидизированной среды реакции. Наибольший выход ТФЭ (около 90%) достигается при температурах пиролиза между 545 и 600°C. В отличие от других процессов повторной переработки пиролиз во флюидизированном слое в атмосфере пара имеет ряд преимуществ:

- можно перерабатывать компаунды на основе ПТФЭ;
- нет необходимости измельчения отходов ПТФЭ;
- полученные мономеры можно очищать перед повторной полимеризацией, что позволяет получать более ценный продукт.

Запланирована промышленная реализация данной технологии в виде строительства опытного завода в Германии для пиролиза отходов ПТФЭ в количестве 400 т/г.

Химической переработке в целях восстановления мономеров и других полезных продуктов могут подвергаться многие другие технические термопласты и некоторые реактопласты. Однако трудности сбора и сортировки этих полимеров, которые применяются в ограниченных количествах и в очень разнообразных приложениях, делают разработку их вторичной переработки на промышленном уровне неперспективной.

1.4. Использование пластмассовых отходов в качестве вторичных энергетических ресурсов

1.4.1. Сжигание полимерных материалов с извлечением энергии

При механической переработке полимеры переплавляются и вновь используются в виде пластиковых объектов. При химической переработке полимеры измельчаются, деполимеризуются и возвращаются в нефтехимические продукты или мономеры, которые затем снова превращаются в пластик. Несмотря на то что

немалая часть утильных пластмасс перерабатывается механическим или химическим путем, основное количество полимерных отходов по-прежнему закапывается в землю. Эффективный путь решения данной проблемы – сжигание полимерных материалов с извлечением энергии. При извлечении энергии, т. е. при сжигании, пластмасса ведет себя как топливо: 1 т пластмассы выделяет столько же энергии, сколько тонна сырой нефти. Кроме того, рекуперация энергии через сжигание полимерных отходов на сегодня, возможно, является наилучшим средством утилизации тех пластмасс, которые слишком трудно перерабатывать повторно.

Достоинствами способа сжигания пластмасс с целью рекуперации энергии являются следующие факторы:

- наиболее простой по организации способ ликвидации пластмассовых отходов;
- наиболее дешевый процесс их утилизации;
- энергетический баланс при сжигании полимерных отходов примерно соответствует энергетическому балансу при механической переработке;
- энергию сжигания можно использовать для получения пара и электроэнергии;
- сжигание некоторых видов полимерных отходов является единственным целесообразным процессом их переработки и рекуперации. Например, грязные пленки и некоторые виды упаковки более целесообразно сжигать, чем затрачивать дополнительные время и средства на их отмывку, измельчение и др.

Недостатки метода сжигания полимерных отходов:

- установки для сжигания, как правило, представляют собой сложные и дорогостоящие сооружения, так как они должны быть оснащены фильтрами и газоуловителями, кроме того, они должны правильно эксплуатироваться;
- для обеспечения полного превращения полимерных отходов в CO_2 и H_2O с выделением большого количества тепла необходимо их предварительное измельчение;
- индивидуальное сжигание пластмассовых отходов затруднено по причине текучести расплава. Вследствие этого используют совместное сжигание отходов пластмасс с пористым топливом (опилки, торф);
- сгорание некоторых видов полимеров сопровождается выделением токсичных газов, таких как хлороводород, оксиды азота, аммиак, цианистые соединения.

При реализации технологических процессов рекуперации энергии, следует учитывать следующие факторы:

- 1) для грязных пленок и некоторых видов упаковки наиболее целесообразно их сжигание;
- 2) для бутылок из ПВХ с низкой теплотворной способностью механическая переработка является оптимальным процессом переработки и рекуперации.

1.4.2. Общие сведения о топливе и энергии

Различные виды топлива – это материалы, которые при сжигании на воздухе или в кислороде производят полезную тепловую энергию, так как реакция между топливом и кислородом экзотермическая. Рассчитать энергию, высвобождаемую в результате протекания реакции, можно в том случае, когда известен химический состав реагентов. Однако большая часть коммерческого топлива представляет собой смесь углеводородов, точный состав которой установить не удастся. В результате энергия, выделяемая при сгорании топлива, обычно выражается в экспериментально определенной величине теплотворной способности.

Теплотворная способность определяется как тепловая энергия, выделяемая при сгорании единицы количества топлива. На практике определяются два типа теплотворной способности:

1. Общая теплотворная способность (или высшая теплота сгорания) – это теплота, выделенная после охлаждения всех продуктов сгорания до комнатной температуры при атмосферном давлении. Общая теплотворная способность включает скрытую теплоту испарения и теплоемкость воды в продуктах сгорания.

2. Чистая теплотворная способность (или низшая теплота сгорания) – это теплота, выделенная после охлаждения продуктов сгорания до такой степени, когда вода остается в газообразном состоянии. Поэтому она равна общей теплотворной способности за вычетом скрытой теплоты испарения воды.

Сжигание любого топливного сырья характеризуется различным энергетическим выходом, измеряемым в мегаджоулях на килограмм (таблица). 1 МДж теоретически эквивалентен энергии, необходимой для энергоснабжения 40-ваттной лампочки в течение 7 ч. Полимерные материалы выделяют существенную энергию по сравнению с другими видами топлива. Например, ПЭ и ПС выделяют при сжигании такое количество энергии, которое примерно равно количеству энергии, образующейся при сжигании нефтяного сырья, и почти в три раза больше, чем при сжигании бумаги и дерева.

**Энергетическая ценность некоторых полимерных материалов,
соединений, продуктов и топлива**

Материалы, соединения и продукты	Энергия, выделяемая при сжигании (общая теплотворная способность), МДж/кг
Полистирол	46,0
Полиэтилен	46,0
Поливинилхлорид	18,9
Домашний мусор	7,8
Кожа	18,9
Бумага и дерево	16,0–16,8
Метанол	22,7
Природный газ	53,4
Пропан	50,0
Бутан	49,3
Керосин	46,5
Газойль	45,9
Тяжелая нефть	42,9
Уголь сухой перегонки	30,6
Древесный уголь	33,7
Промышленный уголь	27,9

Сжигание имеет недостаток с экологической точки зрения, так как результатом данного процесса является дым и пепел. Однако этот недостаток обусловлен использованием установок старой конструкции, в которых не предусмотрена минимизация загрязнения воздуха. Установки для сжигания новых конструкций с системой контроля и газоочистки приводят к почти полному сгоранию топливного сырья, так что элементы полимеров С, Н и О почти полностью превращаются в CO_2 и H_2O (деструкция неизбежно приведет к тем же продуктам, но без извлеченной энергии). При этом генерация низкомолекулярных органических веществ с токсическими или канцерогенными свойствами очень мала. Другие элементы, которые иногда присутствуют в полимерах, такие как Cl и N, могут приводить к образованию HCl , ClO_2 и NO_2 , которые являются нежелательными компонентами выбрасываемых в атмосферу газов. Их можно удалять из дыма путем промывки газа или же их присутствие можно свести до минимального с помощью грубой сортировки полимерного материала.

Образование пепла в условиях сжигания чистых полимеров почти не происходит. Пепел, образующийся при сжигании полимерных отходов, состоит в основном из карбонизованного остатка и остатков катализаторов, стабилизаторов, модификаторов,

красителей. Для того чтобы свести к минимуму нежелательные процессы пеплообразования, можно использовать следующие операции:

- грубая сортировка сырья, поступающего в мусоросжигательную печь, извлечение металлосодержащих элементов (батареек);
- добавление к сжигаемому сырью таких веществ, как известь, которая образует с пеплом стабильные, плохо растворимые соединения.

Следует отметить, что полимеры, имея высокую теплотворную способность, в целом являются более чистым топливом по сравнению с углем, так как в процессе сжигания пластмасс выделяется на 30% меньше угарного газа, чем при сжигании угля. Тепло, получаемое при сжигании полимерных отходов, возвращается в виде горячей воды, пара и электроэнергии.

1.4.3. Методы сжигания пластмассовых отходов

Существует два основных метода сжигания пластмассовых отходов.

1. Моносжигание – пластмассовые отходы сжигают как индивидуальный вид топлива. В качестве топлива пластмассовые отходы используются в составе следующих отходовных материалов:

- муниципальные твердые отходы (МТО), теплотворная способность которых в среднем составляет 9,9 МДж/кг. В Европе для извлечения энергии в виде электричества и (или) обогревательного тепла используется 83% от объема сжигания МТО. Эффективность конверсии энергии для генерации электричества на установках для сжигания МТО достигает не более 22%. Другое использование этой остаточной низкокачественной энергии может увеличить количество полезно извлекаемой энергии максимум до 80%. Например, данный вид энергии может быть использован в районных обогревательных системах, производстве дистиллированной воды, в качестве тепла для сопутствующих технологий, тепла для теплиц и др.;

- топливо из бытовых отходов (ТБО) производится удалением из муниципальных твердых отходов негорючих компонентов, таких как металлы, стекло, гниющие материалы. Энергетическая ценность ТБО 15–17 МДж/кг, что приблизительно соответствует бурому углю;

- топливо из упаковочных материалов (ТУМ), состоящее из бумаги и упаковочного полимерного материала, можно сжигать совместно с ископаемым топливом. Его энергетическая ценность 20 МДж/кг;

– полимерное топливо (ПТ) состоит из собранных по отдельности пластмассовых отходов или материалов, извлеченных и переработанных из потоков мусора. Теплотворная способность ПТ 30–40 МДж/кг.

Различие отходов по источникам образования и физико-химическим свойствам предопределяет технические средства и оборудование для сжигания.

2. Совместное сжигание – пластмассовые отходы сжигают в сочетании с обычным ископаемым топливом.

Моносжигание отходов является наиболее распространенным способом. Однако оно приводит к низкой тепловой эффективности и обуславливает необходимость высоких температур в печи из-за слишком большой массовой фракции материалов с высокой теплотворной способностью. Это, в свою очередь, увеличивает количество летучих горючих продуктов.

Наиболее эффективным является совместное сжигание полимерного и ископаемого топлива.

Установки для сжигания конструируются как для конкретного топлива (метод моносжигания), так и для топливных смесей (метод совместного сжигания). В обоих случаях из полимерных отходов в процессе сжигания может производиться извлечение энергии в виде подогретой воды, пара и электрической энергии. На рис. 1.2 представлено схематическое изображение современной камеры сжигания твердых бытовых отходов с отображением различных продуктов сжигания.

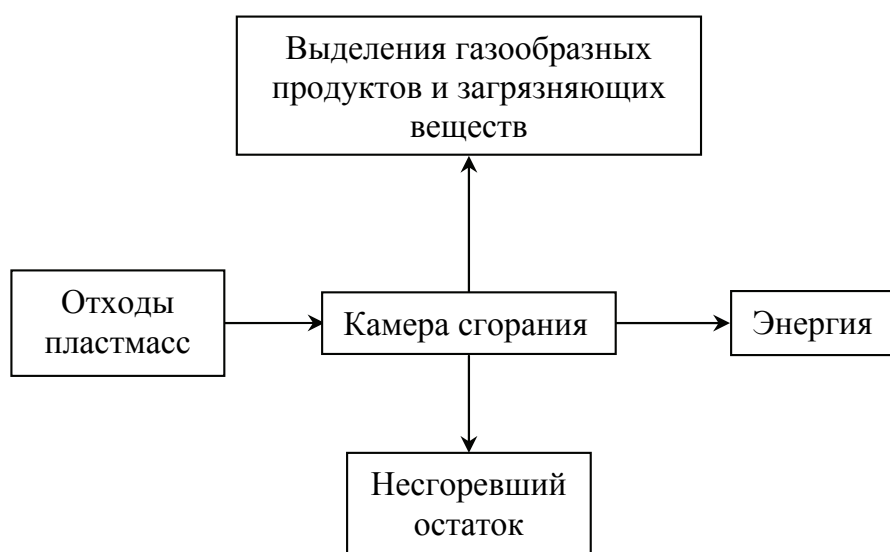


Рис. 1.2. Схематическое изображение камеры сгорания

Теплотворная способность пластмасс существенно превосходит теплотворную способность твердых бытовых отходов (для сравнения – значения, характерные для этих отходов, составляют 35 и 11 ГДж/т соответственно). Таким образом, требуется некоторая модификация производственных участков для переработки большого объема сжигаемых пластмассовых отходов, которая должна быть направлена:

1) на создание эффективной системы отведения тепла в котлах. Для этой цели используют три основных типа конфигурации котлов (котлы со встречным, параллельным и смешанным потоком воздуха);

2) на установку системы обработки дымовых газов, включающей компоненты для удаления золы (циклонный фильтр, циклон, электростатическое осаждение твердых частиц), многоступенчатые газопромывные колонки для удаления HCl , HF , SO_x , компоненты для обработки активированным углем, направленные на удаление летучих тяжелых металлов, в том числе ртути, системы селективного каталитического восстановления NO_x ;

3) на минимизацию коррозии труб котлов и печей, происходящей в условиях сжигания ($T = 300\text{--}1200^\circ\text{C}$), за счет системы охлаждения колосниковой решетки водой. Максимальное значение температуры колосниковой решетки печи не должно превышать 400°C ;

4) на использование решетки особой конструкции, которая позволяет учитывать полноту сгорания материала и осуществлять регулирование зон сжигания. Смешанные отходы из бункера с помощью ходового вала подаются на решетку прямого или обратного хода либо на вращающуюся решетку барабанного типа. Наличие возвратно-поступательного перемещения решетки в прямом или обратном направлении и нескольких независимых зон нагрева обеспечивает наилучшие результаты;

5) на возможность рекуперации энергии для выработки электроэнергии и использования отходящей тепловой энергии.

1.4.4. Технология сжигания вторичного топлива

Главной задачей технологии сжигания на современном этапе является минимизация выбросов вредных веществ, что должно обеспечиваться соблюдением следующих условий: высокая температура процесса горения ($900\text{--}1100^\circ\text{C}$), достаточное время удержания газообразных продуктов в печи (не менее 2 с

по законодательству ЕС), перемешивание продуктов горения и наличие турбулентности в зоне горения, что обеспечивает отсутствие застойных зон и неполного горения.

Процесс горения отходов происходит при температуре 800–900°C, однако в отходящих газах могут содержаться органические соединения – альдегиды, фенолы, хлорорганические соединения (диоксин, фуран), также соединения тяжелых металлов. Для предотвращения их выбросов в атмосферу используют дополнительную стадию дожигания.

Горючее из бытовых отходов получают в измельченном состоянии, в виде гранул и брикетов. Предпочтение отдается гранулированному горючему, потому что сжигание измельченного горючего сопрягается с огромным пылевыносом, а внедрение брикетов устраняет проблемы при загрузке в печь и поддержании стойкого горения. Помимо всего этого, при сжигании гранулированного горючего гораздо выше КПД котла.

В настоящее время доминируют следующие современные технологии, основанные на использовании твердого топлива.

Колосниковое сжигание. Колосник – это решетка, обычно чугунная, для прохода воздуха под топливо и для отделения от топлива золы. На современных тепло- и электростанциях имеется множество различных типов колосников, и большая их часть хорошо подходит для совместного сжигания топлива из упаковочных материалов с частицами размером примерно 150 мм. При использовании колосникового сжигания выход электроэнергии составляет 40% против лишь 22% при обычном сжигании отходов.

Сжигание с флюидизированным (псевдоожигненным) слоем – это многотопливная технология, при которой измельченные отходы пластмасс могут сжигаться совместно с обычным топливом (углем или торфом). Процесс сжигания осуществляется при температуре 800–850°C, концентрации кислорода 6 об. %, при этом температура дымовых отходящих газов в ловушке с электростатическим осаждением составляет примерно 150°C. Эффективность сгорания материала составляет примерно 99%.

Данная технология характеризуется следующими особенностями:

- высокоэффективное извлечение энергии;
- низкие выбросы токсичного газа и пыли;
- удобная технологическая схема.

Реактор с флюидизированным слоем требует высокого уровня гомогенизации топлива (гранулирования). Предварительная обработка отходов часто включает целый ряд физических процессов. Металлы извлекаются из мусора с помощью электромагнитных сепараторов или сепараторами на вихревых токах. Остальные фракции отделяются в основном вручную. В качестве материала флюидизированного слоя используется песок, кварц либо Al_2O_3 .

Для сжигания можно использовать следующие виды аппаратов:

- 1) печи с кипящим флюидизированным слоем (КФС);
- 2) печи с циркулирующим флюидизированным слоем (ЦФС).

Печи ЦФС больше подходят для совместного сжигания, а КФС – для моносжигания.

Важной проблемой при совместном сжигании в установках с флюидизированным слоем (КФС и ЦФС) является спекание пепла. Смесь неорганического остатка (пепла) основного топлива (уголь, торф, дерево) и топлива из пластмасс вместе с материалом флюидизированного слоя (песком или кварцем) может приводить к образованию химических веществ с низкой температурой плавления, что усиливает процессы спекания слоя. Можно избежать данной проблемы, если в качестве флюидизированного слоя применять оксид алюминия, который уменьшает взаимодействие между слоем и пеплом из топлива.

Технология осциллирующей (качающейся) печи. Осциллирующая печь содержит наклонную цилиндрически-коническую камеру сгорания, которая наклоняется туда и обратно 40 раз в течение одночасового цикла сжигания. Движение и форма камеры обеспечивают очень хорошее выгорание за счет управляемого турбулентного горения при высоких температурах и избытке кислорода. Общее время нахождения отходов в печи составляет 1 ч, в течение которого происходит 40 осцилляций. Это дает очень низкий уровень несгоревших материалов, СО и других нежелательных компонентов, загрязняющих атмосферу, по сравнению с использованием колосниковой установки.

Технология сжигания распыленного топлива (СРТ) – наиболее эффективный способ сжигания полимерного топлива. Ввиду необходимости измельчения топлива до частиц размером 1 мм, СРТ экономически менее привлекательно, чем технология с псевдоожиженным слоем, и поэтому широкого применения не получило.

Вращающиеся печи для обжига цемента. Отходы пластмасс являются хорошим топливом для работы предприятий по производству

цемента, на которых они используются в качестве топлива с целью замены некоторой части угля и кокса. При производстве цемента используются вращающиеся печи, работающие при 1400°C. Топливо подается во вращающуюся печь через сопло, а зольный остаток после сжигания топлива загружается в клинкер. Такой способ устраняет трудности по утилизации золы, так как вещества, загрязняющие топливо (Al, Fe, стекло и тяжелые металлы), непосредственно используются в процессе и вводятся в состав цементов. Так, при утилизации отработанных шин путем сжигания их в качестве топлива в печах для обжига цемента, образуется оксид железа, остающийся от корда шин, который оказывается благоприятной добавкой к цементу.

1.4.5. Пиролиз полимерных отходов

Пиролиз – это протекающий при высоких температурах (до 800°C) и в восстановительной газовой среде деструктивный распад органических соединений с образованием продуктов с меньшей молекулярной массой, а также деструктивный синтез с протеканием изомеризации, поликонденсации и других превращений. Как правило, при пиролизе влияние окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием кислорода, на состав конечных продуктов невелико, а сам процесс пиролиза чаще всего проводят в бескислородной среде или среде, содержащей небольшое количество кислорода. При пиролизе полимерные отходы могут превращаться в нефтехимическое сырье, такое как керосин, жидкие и воскообразные углеводороды и газы.

Пиролиз применяется для переработки полимерных отходов, как правило, с получением трех основных фракций: газовой, жидкой и твердой. В составе продуктов пиролиза полимеров присутствует множество соединений (иногда до 700).

В зависимости от температуры пиролиз разделяют на низко-, средне- и высокотемпературный. При этом с повышением температуры выход газовой фазы, как правило, постоянно увеличивается; жидкой конденсирующейся фазы – увеличивается, проходит через максимум и затем уменьшается; количество твердого остатка уменьшается.

Пиролиз является превосходным методом для рециклинга гетерогенного материала, такого как смешанные отходы или измельченные остатки автомобилей. Термический крекинг полимерных отходов был проведен в промышленном масштабе фирмой

BASF. Так как процесс гибкий, а конструкция проста, пиролизный рециклинг может быть жизнеспособным с экономической точки зрения.

Пиролиз полимерных отходов проводится в обжиговой печи, которая имеет высокий термический КПД (75–85%). В пиролизной установке полимерные отходы могут превращаться в пиролизные масла и твердый кокс. Продукты пиролиза могут подвергаться дальнейшей переработке, например с целью очистки легких пиролизных масел. В некоторых странах смесь отходов пластмасс, выделяемая из бытовых отходов, подвергается пиролизу с целью получения бензинов.

Пиролиз ПМ имеет ряд преимуществ:

- очень низкое энергопотребление;
- употребление полимерных отходов, которые нельзя эффективно переработать альтернативными методами (например, измельченная крошка автомобильных шин, отходы электроники, содержащие антипирены, металлы и др.);
- осуществляется без потребления воздуха или добавления водорода и не требует повышенного давления;
- образующийся HCl как побочный продукт этого процесса может быть регинерирован и использоваться в качестве сырьевого материала.

В сравнении с процессом сжигания пиролиз имеет ощутимое преимущество: сокращение в 5–20 раз объема газообразных продуктов, означающее существенное снижение капиталовложений с точки зрения инфраструктуры для подготовки газа. Другое преимущество заключается в том, что примеси и загрязняющие вещества концентрируются в коксообразной матрице, являющейся сухим остатком процесса. Кроме того, поскольку процесс проводится в закрытой системе, исключается утечка загрязняющих веществ.

Пиролиз полиэтилена. Пиролиз полиэтилена исследован в наибольшей степени по сравнению с другими полимерами. Полиэтилен в отсутствие кислорода стабилен до 290°C. Выше этой температуры полиэтилен начинает разлагаться с образованием продуктов меньшей молекулярной массы, напоминающих по своему внешнему виду твердые воски. При наличии уже небольших количеств кислорода в газовой фазе полиэтилен начинает деструктировать с образованием кислородсодержащих продуктов. С повышением температуры пиролиза увеличивается выход газообразных продуктов.

Так, например, суммарное количество газообразных продуктов пиролиза при 500°C всего 5,9%, при 800°C – уже 22,2%. Распад макромолекул начинается в слабых местах полимерной цепи, содержащих примеси или перекисные связи, подвергшиеся окислению. Всего в полиэтилене существует четыре типа структур с ослабленными связями: пероксиды, карбонильные соединения, разветвленные углеродные цепи и ненасыщенные фрагменты. При пиролизе ПЭ, проводимом при 500°C, среди продуктов в газовой фазе в значительных количествах обнаружены этилен, пропилен, пропан, *n*-бутилен, *n*-бутан и ряд углеводородов фракции C₅–C₈. При 800°C в газовой фазе дополнительно обнаруживаются водород, метан, ацетилен, этилен и вместе с тем исчезает пропан. Доля мономера в газовой фазе увеличивается с ростом температуры: 23% при 500°C, 28% – при 800°C и 30% – при 1200°C.

В конденсированных продуктах пиролиза полиэтилена присутствует смесь веществ с молекулярной массой до 3000. Наибольшее же количество жидких продуктов пиролиза содержит от 10 до 40 атомов углерода.

Пиролиз поливинилхлорида. Поливинилхлорид является одним из немногих полимеров, который содержит в макромолекулах атомы хлора. ПВХ является практически наименее стабильным карбоцепным полимером. Деструкция ПВХ происходит в несколько стадий. Даже на стадии его переработки при температурах не выше 150–180°C происходит незначительное выделение ряда веществ. Это в основном испарения несвязанного мономера, продукты окисления концевых групп и групп нерегулярного строения макромолекул полимера. При термодеструкции ПВХ, начиная со 180 и вплоть до 300–350°C в основном идет процесс интенсивного дегидрохлорирования. Он описывается двумя основными параллельно-последовательно протекающими реакциями:

1) статистическое элиминирование хлористого водорода из нормальных звеньев ПВХ с формированием β-хлораллильных группировок;

2) элиминирование хлористого водорода с формированием последовательностей сопряженных связей.

Реакции циклизации и межмолекулярной сшивки, протекающие при горении и пиролизе ПВХ, являются основным источником образования полициклических ароматических углеводородов. Поэтому одним из главных продуктов пиролиза ПВХ является бензол. В процессах термодеструкции ПВХ в температурном

диапазоне до 500°C идентифицировано 170 веществ. Среди них обнаружены метан, оксиды углерода, этан, этилен, бутан, бутен, бутadiен, диацетат, пентан, пентен, гексан, гексен, бензол, толуол, аллилбензол, инден, нафталин, диметилнафталин и др.

Пиролиз полистирола. При разложении полистирола в бескислородной среде при температуре 1200°C в газовой фазе содержатся примерно 40% мономера, 7% бензола, 4% ацетилена, 5% этилена от общей массы летучих компонентов. При низких температурах термодеструкции полимер разлагается, главным образом, с выделением мономера, количество которого в газовой фазе составляет около 50% от массы выделившихся веществ. Данный метод применяется при деполимеризации полистирола и получении мономера. При этом пиролиз протекает при температурах, не превышающих 300°C, и ведется на протяжении нескольких часов. Газообразные продукты пиролиза охлаждаются в присутствии меди и стекают в сборник. Даже при комнатной температуре полистирол является источником выделения незначительных количеств этилбензола, кумола, изопентана. При повышении температуры выше 100°C деструкция полимера происходит в выраженной степени с выделением в основном стирола.

Продукты пиролиза полистирола при температуре 500°C представлены спектром веществ (мкг/кг): бутен, пентан, бутadiен, бутанол, бензол, толуол, этилбензол, *m*-, *n*-ксилол, стирол, пропилбензол, бензальдегид, метилстирол, фенилпропен, фенол, диэтилбензол, бензиловый спирт, 3-фенил-1-бутен, дифенилметан, дифенилпропан, дифенилбутен.

Пиролиз полимеров на основе фенолформальдегидных смол. Фенолформальдегидные смолы – продукты поликонденсации фенола C_6H_5OH с формальдегидом $CH_2=O$. При избытке фенола и кислом катализаторе образуется линейный полимер, цепь которого содержит приблизительно 10 фенольных остатков, соединенных между собой метиленовыми ($-CH_2-$) мостиками. Реактопласты на основе новолачных смол – термопластичные полимеры, которые сами по себе не способны переходить в неплавкое и нерастворимое состояние. При использовании щелочных катализаторов и избытка альдегида на начальной стадии поликонденсации получают линейные цепи другого вида термореактивной фенолформальдегидной смолы – резолы.

Состав продуктов пиролиза данной группы полимеров в большой степени зависит от составляющих полимерной композиции, ее наполнителей, красителей и т. д.

Состав продуктов пиролиза реактопласта на основе фенолформальдегидной смолы при 600°C следующий (мас. %): водород – 5,6; оксид углерода – 24,6; диоксид углерода – 2,1; метан – 9,0; ацетилен – 2,8; этилен – 2,4; пропилен – 3,4; бензол – 2,8. Общая масса летучих продуктов пиролиза составляет 48% от массы исследуемого образца. Значительная часть продуктов приходится на твердый остаток. В составе продуктов пиролиза фенопласта преобладают ароматические соединения. Пространственное строение реактопласта таково, что при термодеструкции одним из наиболее типичных ароматических продуктов является толуол. Параллельно с пиролизом протекают реакции вторичного синтеза, которые происходят между первичными продуктами пиролиза, благодаря чему в продуктах эмиссии присутствуют бутилен, циклопентен и другие вещества.

Пиролиз полиамида. Полиамиды представляют собой гетероцепные полимеры, содержащие в своей макромолекуле повторяющиеся амидные группы, которые получают в результате полиамидирования. Полиамиды получают методом полимеризации циклических лактамов аминокислот, поликонденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами, поликонденсацией диаминов с хлорангидридами дикарбоновых кислот, гомополиконденсацией аминокислот.

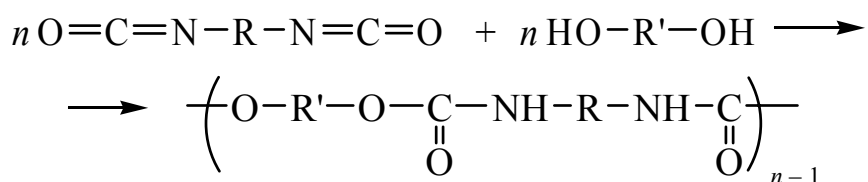
Полиамиды могут иметь различное строение и содержать алифатическую цепь с различным количеством атомов углерода. Соответственно, состав продуктов пиролиза полимеров будет различаться в зависимости от числа атомов углерода в алифатической цепи полимера. С удлинением алифатической цепи в полиамиде будет происходить численное увеличение продуктов пиролиза, поскольку возрастает вероятность образования как изначальных продуктов распада углеводородной цепи, так и продуктов вторичного синтеза.

Полиамид является довольно стабильным при нагревании полимером, который начинает деструктировать только после 350°C.

Состав продуктов пиролиза полиамида довольно велик. В продуктах распада присутствуют непредельные углеводороды, образованные при распаде алифатического участка полимера; азотсодержащие летучие вещества (амиды); в небольшом количестве бензол как продукт циклизации алифатической цепи. Полиамид в качестве основных продуктов при термодеструкции выделяет капролактамы и циклический димер капролактама. Макромолекула распадается

на два фрагмента, один из которых содержит амидную группу, другой – двойную связь по месту разрыва. В дальнейшем от первого фрагмента макромолекулы при наличии воды может отщепляться аммиак. Амидная группа может также превратиться в нитрильную с выделением воды. При дальнейшей термодеструкции нитрильной группы выделяется цианистый водород, количество которого составляет несколько процентов от массы полимера.

Пиролиз полиуретана. К полиуретанам относятся соединения, содержащие в своем составе уретановые группы. Наиболее распространенным методом синтеза полиуретанов является ступенчатая полимеризация ди- или полиизоцианатов с соединениями, содержащими две или несколько гидроксильных групп.



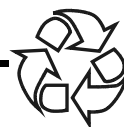
Наиболее широкое применение нашел толуилен-2,4-диизоцианат. Полиуретаны в зависимости от структуры могут быть как термопластичными, так и термореактивными. Для получения полиуретанов в качестве бифункциональных соединений часто используются гликоли, среди которых наиболее применим бутиленгликоль. Именно этот функциональный участок обуславливает наличие в продуктах пиролиза большого количества бутилена.

По составу продуктов пиролиза можно судить о строении макромолекулы полиуретана. Структурная единица толуилендиизоцианата является основой для появления в продуктах пиролиза толуола, так как связи азота с ароматическим кольцом разрываются первые и образуется аммиак и амины. В продуктах пиролиза полиуретана также присутствует стирол, который образуется по причине полного освобождения бензольного радикала из толуилендиизоцианата с последующим присоединением двух атомов углерода. В целом численный состав газовой фазы продуктов пиролиза ПУ невелик по сравнению с другими полимерами.

Таким образом, извлечение энергии из полимерных отходов является огромным источником возобновляемой энергии, однако все еще остается сравнительно молодой технологией и нуждается в значительном увеличении объема фундаментальных знаний для получения максимальной эффективности выхода тепловой энергии при минимальном воздействии на окружающую среду.

Раздел 2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ МОДИФИКАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС ДЛЯ ПРИДАНИЯ ИМ ОПТИМАЛЬНЫХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК



В течение последних 20–30 лет традиционными методами синтеза практически не получен ни один новый полимер в промышленных масштабах. Однако потребности общества в полимерах с улучшенными свойствами огромны, а номенклатура промышленно производимых полимеров недостаточно широка. В связи с этим одна из основных задач промышленности пластических масс – это создание полимерных материалов с улучшенным комплексом физико-химических свойств.

Эту проблему экономически целесообразно решать не только синтезом новых полимеров.

Одним из основополагающих современных методов ресурсосбережения в технологии пластических масс является их модификация с целью создания полимерных материалов с широким спектром физико-химических свойств, обеспечивающих их эффективное использование в различных отраслях в течение оптимального срока эксплуатации. Целенаправленное регулирование свойств полимеров в зависимости от областей их применения позволяет увеличить срок их эксплуатации в конкретных условиях, а следовательно, снизить материальные и энергетические затраты на их производство.

Например, использование такого термодинамического фактора, как давление, открывает перед многими процессами новые возможности. Прогресс в технике высоких давлений может привести в ближайшие годы к промышленному производству модифицированных материалов с комплексом улучшенных свойств, таких как повышенная твердость, химическая стойкость. Интерес представляют также полимерные материалы с полупроводящими и сверхпроводящими свойствами.

Большие перспективы в создании полимерных материалов с широчайшим спектром физико-химических свойств открывают следующие методы:

- химическая модификация уже существующих полимеров;
- использование широкого спектра вспомогательных материалов (стабилизаторов, пластификаторов, смазок, антистатиков, антипиренов и др.);
- создание полимерных нанокомпозитов;
- использование в процессе синтеза новых высокоэффективных катализаторов;
- разработка и внедрение современных прогрессивных технологий производства полимеров, а также технологического оборудования для их синтеза;
- применение смесей и сплавов промышленно выпускаемых полимеров.

2.1. Общие понятия и методы модификации полимеров

Модификация полимеров – это целенаправленное изменение их свойств путем проведения химических реакций по функциональным группам, имеющимся в составе полимера, или изменения его надмолекулярной структуры. Модификация полимеров подразделяется на три вида:

- химическую;
- физическую (структурную);
- физико-химическую.

Химическая модификация полимеров заключается в направленном изменении их свойств путем проведения взаимодействий макромолекул полимера с низко- или высокомолекулярными веществами – модификаторами. Как правило, проводится модификация уже синтезированных макромолекул.

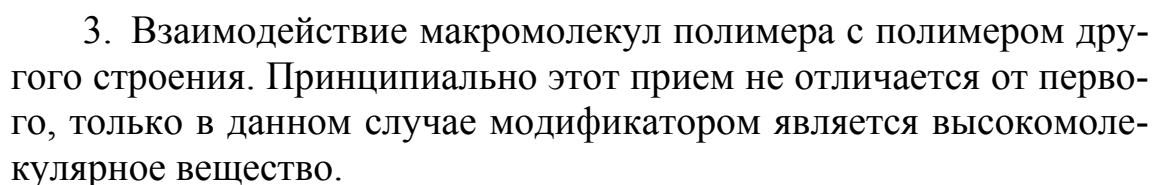
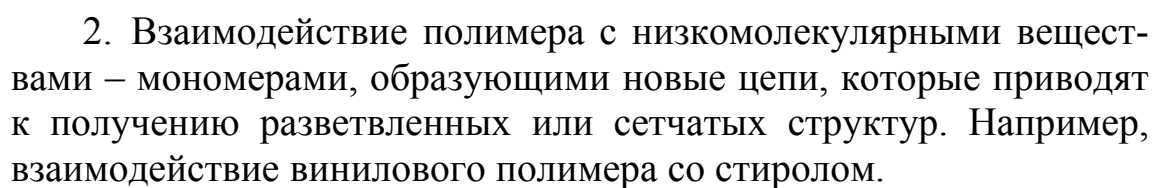
Выделяют пять основных приемов модификации.

1. Взаимодействие функциональных групп полимера с низкомолекулярными веществами:

а) полимераналогичные превращения – взаимодействие между полимером и модификатором протекает без изменения длины макромолекул.

$$\begin{array}{c}
 \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \longrightarrow \left[\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}} \right]_n \xrightarrow[\text{-CH}_3\text{COOH}]{\text{NaOH, H}_2\text{O}} \\
 \text{поливинилацетат} \\
 \longrightarrow \left[\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n \xrightarrow{\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{H}} \\
 \text{поливиниловый спирт} \\
 \longrightarrow \left[\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}} \right]_n \\
 \text{поливинилацетали}
 \end{array}$$
$$\begin{aligned} & \left(\underset{\text{целлюлоза}}{\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3} \right)_n + 3n\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + 3n\text{NaOH} \longrightarrow \\ & \longrightarrow \left(\underset{\text{этилцеллюлоза}}{\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3} \right)_n + 3n\text{NaCl} + 3n\text{H}_2\text{O} \\ & \left(\underset{\text{целлюлоза}}{\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3} \right)_n + 3n\text{HNO}_3 \longrightarrow \left(\underset{\text{нитроцеллюлоза}}{\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_3} \right)_n + 3n\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

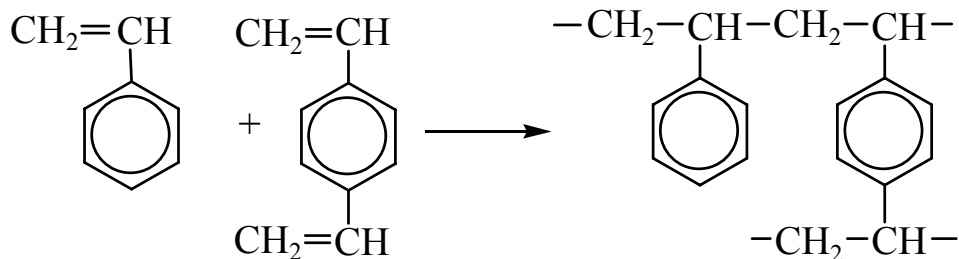
Еще один пример процессов сшивки макромолекул низкомолекулярными веществами — это холодное отверждение эпоксидных олигомеров диаминами.



53

4. Модификация в процессе синтеза полимера. Суть такой модификации заключается во введении на стадии синтеза в мономерную смесь небольшого количества мономера-модификатора (получение сополимера).

Примером может служить синтез ионообменных смол сополимеризацией стирола и дивинилбензола (2–4 %):

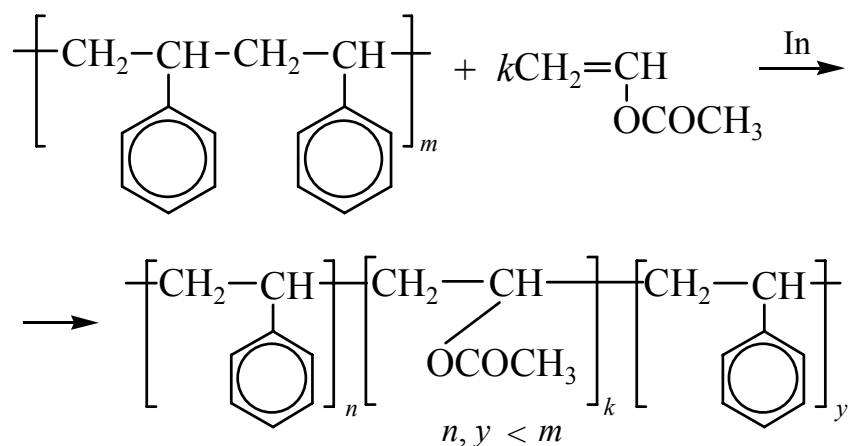


Описанный прием сополимеризации очень похож на известную методику, когда в реакционную массу вводится полифункциональный мономер, участвующий в образовании нескольких материальных цепей, что сопровождается образованием сетчатой структуры.

5. Химические превращения, связанные с изменением степени полимеризации – блок-сополимеризация, которая может осуществляться двумя методами:

а) механохимический метод:

– механическая деструкция полимера в присутствии мономера и инициатора:



– механическая деструкция двух полимеров;

б) химический метод получения блок-сополимеров. Его можно осуществить как из полимеризационных, так и поликонденсационных полимеров. При получении блок-сополимеров полимеризационного типа необходимо вводить инициаторы или катализаторы

(при ионной и ионно-координационной полимеризации), а в случае поликонденсационных блок-сополимеров всегда содержатся концевые функциональные группы, что облегчает задачу, и она сводится только к подбору мономеров с взаимореакционными функциональными группами.

Пути осуществления *физической модификации* следующие:

1) внешнее механическое воздействие на полимер. Этот способ физической модификации получил распространение при переработке термопластов. На сегодняшний день существует ряд прогрессивных способов обработки пластмасс, среди которых высокоскоростная обработка, электролитическое нагревание, обработка полимеров плазменной струей, электронными лучами, лазером, ультразвуком. Классический способ такого типа модификации заключается в одно- или двухосном ориентировании полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии с последующим «замораживанием» вновь образовавшейся физической структуры резким охлаждением;

2) изменение температурно-временного режима структурообразования твердого полимерного тела из расплава. Например, эффект кристаллизации ПЭТФ при литье под давлением. Для макромолекул ПЭТФ в стеклообразном физическом состоянии равновесным является существование в виде кристаллической фазы. Но процесс кристаллизации происходит во времени, и чтобы макромолекулы уложились в пачки, пачки в фибриллы, фибриллы в ламели и сферолиты, необходимо определенное время. При кристаллизации улучшаются физико-механические свойства, но теряется прозрачность полимера, что в производстве тары из ПЭТФ является процессом нежелательным. Поэтому при литье под давлением используют максимально эффективное и быстрое охлаждение изделия в литьевой форме, чтобы заморозить аморфную структуру расплава;

3) изменение природы растворителя и режима его удаления при изготовлении пленок, покрытий, волокон из растворов полимеров;

4) введение в полимер специальных веществ, влияющих на кинетику и морфологию надмолекулярных образований. Введение искусственных зародышеобразователей, которыми являются высокодисперсные органические или неорганические частицы, инертные по отношению к полимеру и нерастворимые в его расплаве или растворе.

Физико-химическая модификация – при данном типе модификации физическое воздействие на полимер влечет изменение

химического строения макромолекул и физической структуры полимера. Например, сюда следует отнести процессы сшивки, протекающие без помощи каких-либо низкомолекулярных агентов, а под действием физических факторов: УФ-излучения или радиации. Это характерно для полимеров, содержащих кратные $C=C$ связи, которые под действием указанных факторов ведут себя так же, как двойные связи мономеров. При этом по существу происходит полимеризация макромономеров, приводящая к образованию сетчатых структур. В промышленности данный вид модификации нашел широкое применение.

2.2. Вспомогательные материалы для производства пластических масс

В настоящее время производят большое количество пластмасс (несколько тысяч видов) самого разнообразного назначения, постоянно появляются новые виды полимерных материалов и улучшаются свойства известных пластмасс. Пластмассы могут заменить практически все. Исследованиями установлено, что применение 1 т полимерного сырья позволяет экономить в среднем около 44 чел.-дней трудовых затрат, а также примерно 6 м³ леса и до 1,5 т металла.

Основным и обязательным компонентом пластмасс является полимер, но только лишь некоторые пластмассы целиком состоят из полимера (например, органическое стекло, состоящее из полиметилметакрилата). В состав большинства пластмасс входят и другие компоненты: наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красители, отвердители, структуро- и порообразователи, смазки, антистатик, антипирены, антимикробные компоненты и другие добавки, придающие специфические свойства композиции в целом.

Пластификаторы – органические соединения, вводимые в полимеры для придания или повышения пластичности в условиях переработки и эксплуатации. Они облегчают диспергирование в полимерах сыпучих ингредиентов, снижают температуру переработки, а в отдельных случаях придают полимерным материалам термо- и светостойкость, негорючесть.

В процессе длительной эксплуатации содержание пластификаторов в полимерах, как правило, снижается из-за выпотевания

на поверхность изделий. Интенсивность выпотевания зависит от исходного содержания пластификатора, его химических свойств и структурных особенностей полимера, а также от качества совмещения пластификатора с полимерной матрицей.

К пластификаторам предъявляются следующие требования: способность совмещаться с полимерами (образовывать с ними устойчивые композиции при введении достаточно больших количеств); малая летучесть, бесцветность, отсутствие запаха; способность проявлять пластифицирующее действие не только при нормальной, но и при пониженной температуре; химическая стойкость не ниже стойкости пластифицируемого полимера; отсутствие экстрагирования из полимера маслами, растворителями, моющими средствами и т. д.

Важнейшими пластификаторами являются фталаты (диэтил-, диметил-, диоктил-, дибутил-), адипинаты (2-этилгексил-), органические фосфаты, полиэферы, эпоксидированные соединения, сложные эфиры тримеллитовой кислоты, олигомеры дикарбоновых кислот с $MM \leq 3500$ и др. Количество пластификатора может достигать 30–50% массы полимера.

Стабилизаторы – вещества, повышающие устойчивость полимеров к действию кислорода, особенно при высоких температурах в условиях производства, переработки, хранения и эксплуатации полимерных материалов и изделий. К ним относятся антиоксиданты, термо- и светостабилизаторы. При отсутствии стабилизатора полимеры очень быстро стареют, отмечается ухудшение их механических свойств.

Антиоксиданты применяются, во-первых, для торможения цепной реакции разрыва макромолекул посредством захвата или блокирования свободных радикалов и, во-вторых, для разрушения гидропероксидов.

В первом случае наиболее эффективны фенольные стабилизаторы, а именно стерически затрудненные фенолы (алкофены, бисалкофены, фенали). Они широко применяются для рекуперации свойств полиолефинов, полистиролов, АБС-пластиков. Фенолы могут использоваться как индивидуальные стабилизаторы и в сочетании с активированными сульфидами и поглотителями УФ-излучения. Концентрация фенольных антиоксидантов в полимерах составляет 0,03–0,30%.

Кроме фенольных стабилизаторов, для восстановления свойств термопластов во вторичное полимерное сырье вводят

гидроксиламины – наиболее эффективные применительно к ПЭВД, ПЭНД и ПП. Концентрация гидроксиламинов составляет 0,04–0,06%.

Антиоксиданты второй группы, разрушающие гидропероксиды, представлены органическими соединениями серы (диалкил-3,3'-сульфондипропионат) и соединениями трехвалентного фосфора (тридодecilфосфат, ароматический и циклический фосфит, фосфонит). Содержание антигидропероксидов составляет до 0,7%. Обычно антиоксиданты второй группы используют в сочетании с фенольными стабилизаторами. С их помощью рекуперировывают свойства ПЭТФ, ПС, ПЭ, ПП и ПВХ.

Светостабилизаторы – группа добавок, наибольший эффект в которой создается 2,2,6,6-тетраметилпиперидином или пиперазином, который может использоваться в сочетании с традиционными вторичными или третичными аминами. Концентрация фотоантиоксидантов составляет 0,1–1,0%.

Термостабилизаторы используются в полимерах с низкой термостабильностью, в основном в ПВХ. Термостабилизирующими добавками являются Ва-, Са-, Zn-соли жирных кислот C_{12} – C_{18} , а также свинец- и оловосодержащие органические соединения. Концентрация их в ПВХ может достигать 3%.

В процессе эксплуатации полимерных изделий стабилизаторы, вводимые в исходные пластмассы, расходуются, поэтому при рециклировании вторичного полимерного сырья его состав необходимо корректировать по содержанию стабилизаторов.

Смазки – это вещества которые, снижают внутреннее трение в полимере, улучшают его сопротивляемость механическим напряжениям, реологические характеристики расплавов полимерного сырья, качество изделий. Они являются наиболее часто применяемой рекуперировывающей добавкой вторичного полимерного сырья, так как смазки, введенные в исходные полимерные материалы, постоянно мигрируют и выпотевают на поверхность изделий.

В качестве смазок используют жирные спирты C_{12} – C_{22} , жирные кислоты C_{14} – C_{18} , их эфиры, например эфиры парафиновых кислот, полиэтиленовые парафины C_{125} – C_{700} , твердые парафины C_{70} – C_{90} или их окисленные производные, содержащие карбонильные группы. В качестве технологических смазок используют также фторэластомеры в количестве 0,1–0,2%.

Антипирены предназначены для предотвращения процесса воспламенения летучих веществ, образующихся в полимерах при

их старении и выделяющихся в процессе технологических действий с полимерным сырьем (дробление, измельчение, расплавление). Существуют следующие виды антипиренов:

- подавляющие возгорание (хлорированные парафины);
- изолирующие полимерный материал от пламени (неорганические дисперсные наполнители, способные разлагаться с выделением воды). Так, тригидратоксид алюминия разлагается уже при 180–200°C, а гидроксид магния – при 340°C);
- изолирующие полимерный материал от воздуха (меламинфосфат, образующий на поверхности изделия негорючий слой);

Антистатик – это добавки, понижающие статическую электризацию полимерных материалов. В качестве внутренних (внешние наносятся на поверхность изделия) антистатических добавок применяют неионогенные полиэтиленгликольмоноэфиры, этоксилированные амины, глицерин, полиэтиленгликоли и другие гигроскопичные (гидрофильные) вещества. В отдельных случаях эффективным антистатиком и одновременно пигментом может служить электропроводящая сажа в количествах до 10%.

Сшивающие агенты – вещества, создающие в полимерной матрице химические связи между макромолекулами, повышающие прочность, свето-, тепло- и химическую стойкость и т. д. Их подразделяют на отвердители для пластмасс и вулканизирующие агенты для каучуков.

Отвердители – алифатические и ароматические амины, низкомолекулярные полиамиды, ангидриды кислот, полиизоцианаты, гексаметилентетраамин, алкоксисиланы, активные растворители – фурфурол, фуриловый спирт, стирол и др.

Вулканизирующие агенты – сера, органические ди- и полисульфиды, органические перекиси, диамины, производные хинина, алкилфенолоформальдегидные смолы и др.

Структурообразователи – вещества, вводимые в полимерные материалы для получения полимерной матрицы определенной структуры. К ним относят тонкодисперсные порошки оксидов, нитридов, карбидов металлов, соли органических кислот, поверхностно-активные вещества. Они исполняют роль центров кристаллизации или понижают поверхностное натяжение на границе фаз.

Наполнители – органические и неорганические вещества, вводимые в термо- и реактопласты для направленного изменения их технологических и эксплуатационных свойств (теплостойкость, ударная вязкость, твердость, жесткость, усадка), а также с целью

снижения стоимости изделий на их основе. От химической природы и химической активности поверхности, строения и формы наполнителя зависят механические, электрические и химические свойства, водо- и теплостойкость полимеров. Это необходимо учитывать при выборе способа переработки пластмасс и назначении параметров технологического процесса изготовления изделий.

В зависимости от количества введенного наполнителя различают полимерные материалы:

- ненаполненные – в состав которых, кроме полимера, входят красители, пластификаторы, стабилизаторы и др. Ненаполненные чаще всего являются пленки;

- наполненные – содержащие наполнитель (например, рулонные и плиточные материалы для полов и др.);

- высоконаполненные – с содержанием наполнителя в количестве более 70% массы полимера.

В производстве полимерных материалов могут использоваться порошкообразные (дисперсные), волокнистые и листовые наполнители.

Наиболее применимы *порошкообразные (дисперсные) наполнители*. По форме они могут быть: кубическими (полевой шпат, кальциты), сферическими (искусственные микросферы, стеклосферы), игольчатыми (древесная мука, силикат кальция), чешуйчатыми (талк, графит, каолин, гидроокись алюминия), в виде параллелепипеда (полевой шпат, оксиды кремния, бария). Дисперсные наполнители повышают жесткость и теплопроводность полимеров, но при этом снижают их прочность.

Волокнистые наполнители – хлопковые очесы, короткие целлюлозные, асбестовые, стеклянные и другие волокна. Наполнители этого типа позволяют повысить прочностные и деформационные характеристики.

Примеры *листовых наполнителей* – бумага, различные ткани (стеклохлопчатобумажные, органоткани и др.).

В зависимости от характера взаимодействия с полимером наполнители подразделяют на *инертные* (не изменяющие свойств полимера) и *активные* (упрочняющие). К упрочняющим относят армирующие волокнистые наполнители.

Самым широко используемым наполнителем является карбонат кальция (мел). Минерал, добываемый в различных месторождениях, отличается по составу и чистоте. Поэтому он подбирается соответственно каждому конкретному применению – кабельные пластикаты, трубы, краски, пленки. Мел хорошо воспринимает

поверхностную обработку различными агентами, позволяя производить широкий спектр марок карбоната кальция, действующих не только как наполнители, но и как функциональные добавки.

Общие требования к наполнителям: хорошее совмещение с полимером или хорошее диспергирование в нем с образованием однородных композиций, хорошая смачиваемость расплавом или раствором полимера, стабильность свойств при хранении, переработке, эксплуатации.

Наполнители для реактопластов могут быть более грубодисперсными и менее однородными по размеру частиц, чем наполнители для термопластов. Они не должны оказывать каталитического действия на отверждение полимера. Предпочтительно наличие в их составе функциональных групп, способных участвовать в образовании химических связей.

Частицы наполнителя для термопластов должны иметь шероховатую поверхность, что обеспечивает прочное механическое сцепление наполнителя с полимером. Пористость наполнителей для пластифицированных термопластов должна быть минимальной (для исключения возможности поглощения пластификатора).

Наполнители обладают высокой поверхностной энергией, которую регулируют с помощью поверхностной обработки. Это необходимо по нескольким причинам. Так, например, использование органических кислот требуется при производстве микродисперсного мела методом осаждения. Без поверхностной обработки частицы мела образуют крупные агрегаты, которые чрезвычайно трудно равномерно диспергировать в матрице полимера, что приводит к резкому падению физико-механических свойств.

Другой важный аспект – адсорбционная способность наполнителя. Жирные кислоты придают поверхности наполнителя гидрофобность, что повышает совместимость наполнителя с неполярным полимером и снижает водопоглощение при хранении наполнителя.

В основном механические свойства композитов, наполненных частицами микронного размера хуже, чем у материалов с наночастицами. Кроме того, такие физические свойства, как чистота и гладкость поверхности, барьерные свойства, не могут быть достигнуты с использованием частиц микронного размера.

Важным достижением XX в. явилось создание полимерных нанокомпозитов – материалов, содержащих в своем составе полимерную матрицу и дисперсный нанонаполнитель с очень малыми (нанометрическими) размерами частиц.

2.3. Применение нанотехнологий в производстве пластических масс

2.3.1. Общая характеристика нанотехнологий и наноматериалов

Нанотехнологии активно проникают во все сферы жизни: с их помощью изготавливают электронную технику, лекарства, косметику, повышают урожайность сельскохозяйственных культур, выпускают металлические сплавы и строительные материалы с уникальными свойствами. Используют нанотехнологии и в производстве пластических масс.

Нанотехнология – совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба. Это значит, под нанотехнологиями следует понимать процессы получения наноматериалов, а также технологические процессы изготовления устройств, материалов и конструкций с использованием наноматериалов.

Наноматериалы, или ультрадисперсные материалы, – материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном направлении не превышают 100 нм.

К наноструктурам относят наночастицы (НЧ), нанотрубки, нановолокна, нанопленки, нанопокрyтия, наносuspензии, наноэмульсии, нанокластеры.

Применительно к полимерному материаловедению нанотехнологические методы и способы модифицирования полимеров и пластических масс развиваются в двух основных направлениях.

Первое направление представляет собой синтез полимеров с требуемыми свойствами, задаваемыми на молекулярном уровне. Это осуществляется традиционными для химии полимеров способами их получения с использованием различных химических реакций, полимеров различного состава, структуры и морфологии (линейных, разветвленных, гиперразветвленных, сетчатых с различной структурой и плотностью сеток, с боковыми и концевыми группами различного состава и активности, блок-сополимеров, термоустойчивых, огнестойких, жидкокристаллических, с собственной, внутренней электропроводностью, электроактивных, элементoорганических, металлоорганических и др.).

Сополимерные макромолекулы, состоящие из чередующихся жестких и гибких блоков, способны образовывать структуры с выделением фазы с высоким отношением длины к диаметру (при диаметре в несколько нанометров). Такие полимеры принято называть молекулярными композитами или самоармированными полимерами.

Одним из направлений синтеза полимерных наноматериалов является получение макромолекул, способных к самоорганизации, присущей биополимерам (вирусы, рибосомы, белковые волокна, мембраны, ферментные комплексы). В их основе лежит молекулярное распознавание и упорядочение составляющих элементов с последующей самосборкой функциональных надмолекулярных структур за счет вандерваальсовых, электростатических и водородных связей. Так, белковые макромолекулы образуют геометрически регулярные структуры (спирали, кольца и др.), которые упаковываются в плоские слои или трубки. Например, синтезированы макромолекулы, способные к самосборке в надмолекулярные трубчатые структуры, которые преобразуются в упорядоченную двухмерную или колончатую жидкокристаллическую фазу.

Второе направление заключается в получении наноструктурированных материалов, состоящих из непрерывной и дисперсной фаз со средними размерами менее 100 нм (полимерные нанокомпозиты, нанопокрyтия, нанопленки, наномембраны, нанопены).

2.3.2. Наноматериалы, применяемые в производстве пластических масс: виды, способы получения, свойства

Структура и основные эксплуатационные характеристики полимерных нанокомпозитов определяются:

- строением, составом и свойствами наноразмерных частиц (НРЧ);
- технологией введения НРЧ в полимерную матрицу;
- составом и строением полимерной матрицы.

Наночастицы представляют собой диспергированные в полимерной матрице частицы с размерами, соизмеримыми с размерами полимерных макромолекул, т. е. до единиц или десятков нанометров. Это обуславливает их активное участие в химических и физических процессах образования и структурирования полимеров, существенно влияя на механизм формирования и свойства пластмасс.

Для производства пластических масс применяются практически все *виды наночастиц*. К ним относятся нанопорошки металлов,

диоксида кремния, диоксидов титана, сульфата бария, оксидов алюминия, циркония, полимерные порошки и углеродные наноматериалы. Наибольшее применение в качестве нанодобавок к пластическим массам получили наноматериалы на основе углерода, которые получены в последние десятилетия: фуллерены, состоящие, в основном, из 60 (C_{60}), а также из 70, 84, 96 атомов углерода; детонационный наноуглерод; наноалмазы, нанотрубки, нанолуковицы и нановолокна.

Благодаря крайне малым размерам наночастицы и их структуры очень интересны и сложны, так как обладают совершенно другими свойствами, чем большие частицы, определяемыми не объемом, а формой и поверхностью. Наночастицы являются промежуточной ступенью между атомами и «классическими» материалами, поэтому при использовании наночастиц полимерный композиционный материал приобретает свойства, промежуточные между свойствами матрицы и наполнителя.

Различают два типа нанообъектов:

- кластеры размером 1–10 нм, которые представляют собой частицы упорядоченного строения с числом атомов от 38–40 до 500–2000;

- наночастицы размером 10–50 нм, содержащие 10^3 – 10^6 атомов.

Все *способы получения нанообъектов* условно можно разделить на два типа.

1. Разделение большого объема материала на более мелкие:

- а) механические способы (механическое легирование или механоактивация; различные методы применения взрывной энергии для измельчения; способы получения частиц распылением расплава);

- б) химические способы;

- в) получение наночастиц из природного сырья (так, глина содержит до 40–60% наночастиц; некоторые минералы, например, диатомит, представляют собой микропластинки толщиной около 100 нм, являющиеся панцирями отмерших микроорганизмов).

2. «Сборка», или синтез, нанообъекта из атомов и молекул (основной):

- а) способы, связанные с переводом материала в газообразное состояние и синтезом наночастиц в процессе конденсации паров (химическое и физическое осаждение из газовой фазы с применением плазмы, лазерной техники; электрический взрыв проволоки);

- б) способы химического диспергирования;
- в) образование наноструктур при кратковременном сверхвысоком давлении (детонационный синтез наноалмазов);
- г) каталитический рост нанокристаллов из растворов или газов при температурах значительно ниже температуры плавления (рост углеродных нанотрубок, некоторых оптических нанокристаллов).

2.3.3. Методы получения наноструктурированных полимерных материалов

Ввод наноматериалов, как органических, так и минеральных, можно осуществлять на стадии синтеза самих высокомолекулярных соединений и непосредственно перед формованием конечных изделий путем тщательного смешения расплава полимера и наноматериала. Наилучшие результаты достигаются при использовании первого варианта, так как в этом случае достигается максимальная гомогенизация системы, т. е. наноматериал равномерно распределен по всему объему полимера. Но такой способ введения наноматериалов не находит широкого применения по технологическим причинам. Наиболее распространен второй вариант, так как он не требует больших изменений в технологическом процессе синтеза и позволяет использовать широкий круг коммерчески доступных полимерных материалов.

Выделяют следующие основные способы получения полимерных нанокомпозитов:

- 1) полимеризация *in situ*;
- 2) формирование композитов с применением растворителей (эксфолиация);
- 3) смешивание в расплаве (интерколяция).

Рассмотрим процесс изготовления нанокомпозита (НК) различными способами с использованием в качестве наноразмерной добавки – органоглины. Каждый способ состоит из нескольких этапов, конечной целью которых является получение полимерных нанокомпозитов.

При *полимеризации in situ* в мономеры вводят слоистые глины, а затем полимеризуют с применением тепла, излучения, инициаторов или катализаторов.

При *эксфолиации* слоистые глины расслаивают на отдельные пластины с помощью растворителя, который способен растворить и полимер. Затем полимер перемешивают с суспензией глины. В завершение процесса растворитель удаляют из системы полимер – глина путем испарения.

При *интеркаляции* (смешении в расплаве) слоистые глины непосредственно перемешивают с полимерной матрицей в расплавленном состоянии.

Каждая методика имеет свои достоинства и недостатки, приведенные в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Методы получения полимерных нанокомпозитов на основе глин

Методика	Преимущества	Недостатки	Примеры
Полимеризация <i>in situ</i>	Удобна для низкомолекулярных или нерастворимых полимеров. Общеупотребительный процесс для получения термореактивных нанокомпозитов	Степень расслоения глины зависит от степени ее разбухания и скорости диффузии мономеров. После неполной полимеризации может образоваться олигомер	Найлон-6, эпоксидная смола, полиуретан, полистирол, полиэтиленоксид, ненасыщенные полиэфиры, полиэтилентерефталат
Эксфолиация	Предпочтительна для водорастворимых полимеров	Не всегда имеется совместимая система растворителей, одновременно растворяющих и полимер, и глину. Необходимость применения больших количеств растворителя. Может наблюдаться взаимодействие растворителя и полимера	Эпоксидная смола, полиимид, полиэтилен, полиметилметакрилат
Интеркаляция	Благоприятна для окружающей среды. Не требует растворителя. Получаемые нанокомпозиты можно обрабатывать обычными методами экструзии и формования, применяемыми в случае пластмасс	Медленное течение полимера в узком пространстве	Найлон-6, полистирол, полиэтилентерефталат

В научной литературе встречаются данные по исследованию влияния углеродных материалов на такие полимеры, как полистирол, полипропилен, поликарбонат, поливинилацетат, полиметилметакрилат, алифатические и ароматические полиамиды,

полиэфиримиды, полиимиды, полисульфон, полибутадиен, полиметилметакрилат, полиакрилонитрил, полиэтиленгликоль, полиуретаны, эпоксидные связующие. Как правило, при введении углеродных нанотрубок отмечается увеличение температуры стеклования полимера, повышение модуля упругости, прочности, снижение удлинения при разрыве.

Использование наноразмерных частиц в полимерных композициях обуславливает скачкообразное изменение их свойств, связанное с высоким отношением величины удельной поверхности наночастиц к их объему, а также с возникновением квантовых эффектов. Это вызывает изменения оптических, магнитных и электрических свойств полимеров. Посредством наноструктурирования поверхности можно целенаправленно придавать ей такие свойства, как гидрофобность или гидрофильность.

Например, теплопроводность может возрасти в 100 раз по сравнению с теплопроводностью чистого полимера, электрическое сопротивление снижаться до 5–10 Ом·м, могут сильно изменяться коэффициент трения и магнитная восприимчивость, наночастицы металлов могут проявлять супермагнетизм и каталитические свойства.

Чрезвычайно большая удельная поверхность нанокomпонентов может привести к резкой активации поверхностных явлений и к изменению взаимодействия с другими веществами.

При размерах наноструктурных единиц меньше длин волн видимого света некоторые материалы становятся прозрачными, диэлектрики – проводниками, резко повышаются химическая активность, упругопрочностные и сорбционные свойства.

В наноразмерных объектах и системах атомы ведут себя иначе, чем в микро- и макрообъектах, а явления и свойства определяются закономерностями квантовой механики, обуславливающими:

- доминирование явлений самоупорядочения, самоорганизации;
- высокую полевую (электрическую, магнитную) активность, каталитическую (химическую) избирательность поверхностей, формирующих специфические границы раздела;
- особый характер протекания процессов передачи энергии, заряда, концентрационных изменений с низким энергопотреблением и высокой скоростью.

Причины этих явлений заключаются в изменении вклада частиц в различные процессы в зависимости от отношения их поверхности к их объему.

Размерные эффекты позволяют получать материалы из тех же исходных атомов, но с новыми свойствами – более прочные и легкие конструкционные материалы, изделия наноэлектроники, нанооптоэлектроники, использовать наноструктуры в качестве катализаторов, компонентов токопроводящих, барьерных материалов.

При одинаковой объемной доле количество наночастиц в наполненной ими композиции существенно больше, чем микрочастиц, и большая часть непрерывной фазы (связующее, матрица) оказывается в сфере влияния наноразмерного наполнителя, причем нанофаза композиции может образовывать скелетную структуру. Определенное ухудшение реологических свойств таких композиций (возрастание вязкости расплава) в полной мере компенсируется резким улучшением эксплуатационных свойств при существенно более низком объемном содержании в композиции наноразмерного наполнителя.

Механизм действия наночастиц на прочностные свойства полимерного материала включает три основные стадии (рис. 2.1).

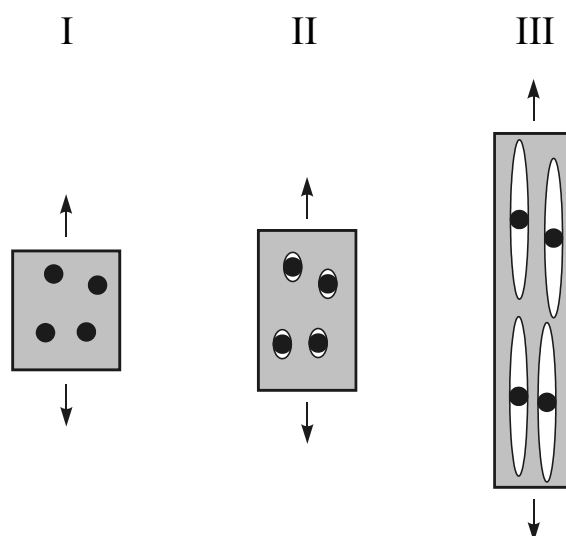


Рис. 2.1. Механизм повышения прочности твердыми наночастицами

1. Концентрация напряжения. Наночастицы выступают в роли концентраторов напряжения, поскольку их эластичные свойства отличаются от свойств полимерной матрицы.

2. Разрыв. Концентрация напряжений приводит к разрыву связей по поверхности частица – полимер. Для того чтобы твердые частицы могли повышать ударную вязкость полимера, они должны быть небольшого размера, иначе пустоты, которые образуются

при действии нагрузок, будут действовать как инициаторы разрушения. Кроме того, соотношение геометрических размеров частиц должно быть минимальным для избежания высокой концентрации напряжений. Частицы должны быть равномерно диспергированы в матрице полимера, их агрегация недопустима.

3. Пластическая деформация. Образование пустот, обусловленное разрывом связей частица – полимер, снижает чувствительность материала к образованию трещин. Подобные деформации позволяют материалу поглощать большее количество энергии при изломе.

Однако наночастицы могут оказывать и противоположное влияние на вязкостные свойства полимерных композитов. Например, введение малого количества наночастиц в расплав полибутилентерефталата (ПБТ) сильно меняет его реологию – вязкость расплава резко падает (при температуре расплава около 260°C вязкость расплава ПБТ уменьшается на 50%). Благодаря этому можно уменьшить длительность операций технологических процессов, связанных с течением расплава, а следовательно, и энергопотребление. Но если резкое повышение текучести полимерных материалов связано, как правило, с некоторым ухудшением их механических свойств, то в данном случае ударная вязкость ПБТ остается неизменной.

Введение частиц геосиликатов с размером не более 80 нм в количестве 0,1–2,0 мас. % обуславливает увеличение показателя текучести расплава полимеров и стабилизацию вязкостных характеристик расплавов композиций, что положительно сказывается на их переработке. Одновременно существенно увеличиваются прочностные показатели ориентированных изделий и их стойкость к знакопеременным нагрузкам, абразивному изнашиванию и растрескиванию под напряжением.

Если в полимерную матрицу ввести металлические электропроводящие наночастицы, то, прилагая к ней напряжение, ее можно сделать электропроводящей. При снятии напряжения данное свойство исчезает, и материал ведет себя как обычный полимер.

Особый интерес представляет применение наночастиц в производстве волоконных полимерных материалов с целью повышения их механических свойств. Волокна из нанокпозиционных материалов могут быть сформованы с использованием обычного оборудования для прядения из расплава. Содержание углеродных наноматериалов в полимерной матрице может достигать до 5%,

при этом достигается вполне достаточная равномерность в распределении нанотрубок при их диспергировании в расплаве полимеров. Отмечается, что сформованные волокна обладают более высоким модулем упругости и прочностью. При этом нанотрубки выступают в роли своеобразного структурообразователя и способствуют ориентации макромолекул вдоль оси филаментов, что и приводит к заметному повышению механических характеристик изделий.

2.3.4. Полимерные наноструктурированные материалы, упрочненные дискретными частицами наноалмазов

Алмаз в силу своих уникальных физико-химических характеристик широко применяется в технике, поэтому интерес к получению кристаллов алмаза синтетическим путем, в частности при детонационном превращении взрывчатых веществ, появился уже в 40-е гг. прошлого века. Такие продукты детонационного синтеза из смеси тротила и гексогена получили название наноалмазов или ультрадисперсных алмазов (УДА). Образующиеся при детонационном синтезе алмазные частицы имеют в основном размеры 2–6 нм, однако при этом могут быть и частицы с размерами 10–20 нм. Конденсированные продукты взрыва, кроме алмазной фазы, содержат неалмазные модификации углерода, а также примеси металлов. В зависимости от способа синтеза содержание алмазной фазы составляет 30–75% от массы данных продуктов. В дальнейшем необходимо очищать наноалмазные порошки от металлических примесей путем их растворения в смесях концентрированных неорганических кислот.

В настоящее время отлажено производство алмазных нанопорошков четырех степеней чистоты: штатный, озонный, чистый, чистый второго типа.

Сущность метода очистки ультрадисперсного алмаза, используемого при производстве алмазов синтетических детонационных ультрадисперсных (АСДУ), заключается в растворении примесей металлов и их соединений и окислении неалмазных форм углерода хромовым ангидридом в среде серной кислоты ($T = 125–130^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3–4$ ч). В очищенном АСДУ содержится не менее 97% УДА в углеродной составляющей, 1,4–1,7% несгораемых примесей, плотность его 3,1–3,2 г/см³.

Основа образцов АСДУ – углерод; основные примесные элементы – кислород, азот, водород; микропримеси, преимущественно металлы (Ca, Cr, Cu, Zn, Ti, Fe, Na, K, Ni и др.), составляют сум-

марно 0,2–2,0%. Концентрация каждого примесного элемента является величиной непостоянной и зависит от особенностей синтеза и способа очистки.

Порошок УДА имеет сложную многоуровневую структуру. Первичные наноалмазы с диаметром около 4 нм объединены в прочные кластерные агрегаты, имеющие размер от 40 до 400 нм. В свою очередь, первичные агрегаты объединяются во вторичные агрегаты и агломераты с размером 0,4 мкм.

Значительный интерес представляет применение наноалмазных порошков для упрочнения полимерных материалов. Небольшие добавки алмазных нанопорошков к термопластам и резинам могут быть полезны для увеличения модуля упругости, повышения износостойкости и термостойкости полимерных изделий, стойкости к агрессивным средам и снижения вязкостных характеристик. Кроме того, наноалмазы используются в качестве добавки в упрочненных гальванических покрытиях и полировочных составах, полупроводниковых и оптических материалах, грунтовочных покрытиях.

2.3.5. Фуллерены в полимерных нанокompозитах

В 1985 г. фуллерен был смоделирован, а позднее экспериментально получен из паров графита группой ученых из США и Великобритании, за что они в 1996 г. удостоились Нобелевской премии.

Фуллерен – форма углерода, получившая название в честь американского архитектора Фуллера, проектировавшего дома-купола на основе пяти- и шестиугольных элементов. Фуллерены представляют собой полые симметричные структуры, замкнутая сферическая поверхность которых образована правильными многоугольниками из углеродных атомов (рис. 2.2).

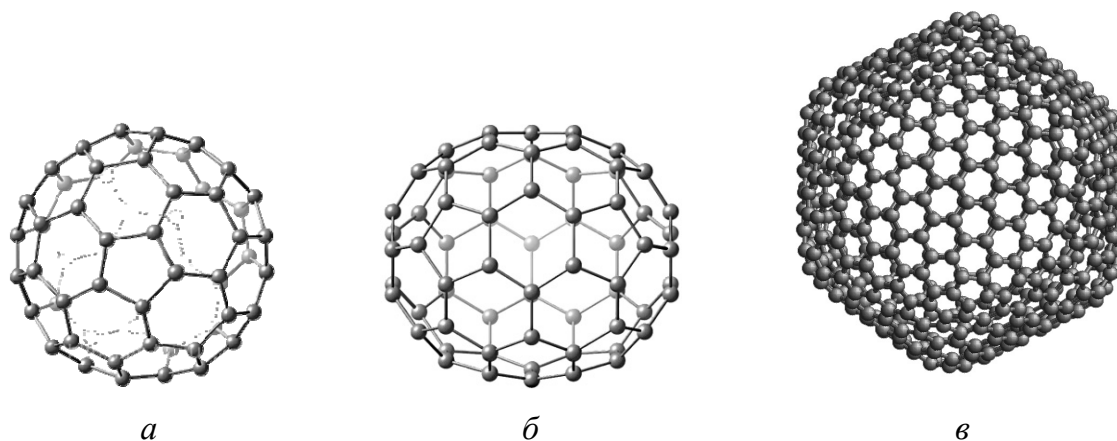


Рис. 2.2. Фуллерены C_{60} (а), C_{70} (б), C_{540} (в)

Фуллерены отличаются между собой числом атомов углерода и, соответственно, числом многоугольников и диаметром сферы. Общий символ фуллеренов C_n , где n – число атомов углерода, образующих данный фуллерен. Наиболее изучена структура, свойства и технология получения фуллерена C_{60} , который состоит из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников диаметром около 0,7 нм. По форме он похож на крышку обычного футбольного мяча.

В отличие от других форм углерода, фуллерены растворимы в органических растворителях, образуя истинные растворы. Еще одной особенностью фуллеренов является их повышенная реакционноспособность, благодаря которой они легко захватывают атомы других веществ и образуют материалы с принципиально новыми свойствами. Введение фуллеренов в полимерные композиты и армированные пластики приводит к их рекордному упрочнению, повышению изнoso- и термостойкости, стойкости к действию радиации, значительно уменьшает коэффициент трения, снижает массу изделия более чем в 10 раз. На основе фуллеренов могут быть созданы эффективные нелинейно-оптические ограничители мощного излучения, необходимые для защиты глаз, оптических систем и приемников излучения от мощного, в том числе лазерного, излучения при проведении технологических процессов (сварка, резка), в медицине (терапия, хирургия), геодезии. Наилучшие результаты по созданию оптических ограничителей получены при введении фуллеренов в полистирол.

2.3.6. Упрочнение пластических масс углеродными нанотрубками

Углеродные нанотрубки открыл японский исследователь С. Ииджима в 1991 г., за что был награжден Нобелевской премией.

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров, заканчивающиеся обычно полусферами (рис. 2.3). Наиболее часто длина нанотрубок составляет несколько микрон и даже миллиметров.

Нанотрубки классифицируются:

- 1) по количеству стенок (одностенные, многостенные);
- 2) по способу сворачивания графитовой плоскости или способу упаковки атомов углерода (прямые и спиральные);
- 3) по электронным свойствам (металлические и полупроводниковые), которые зависят от способа упаковки атомов.

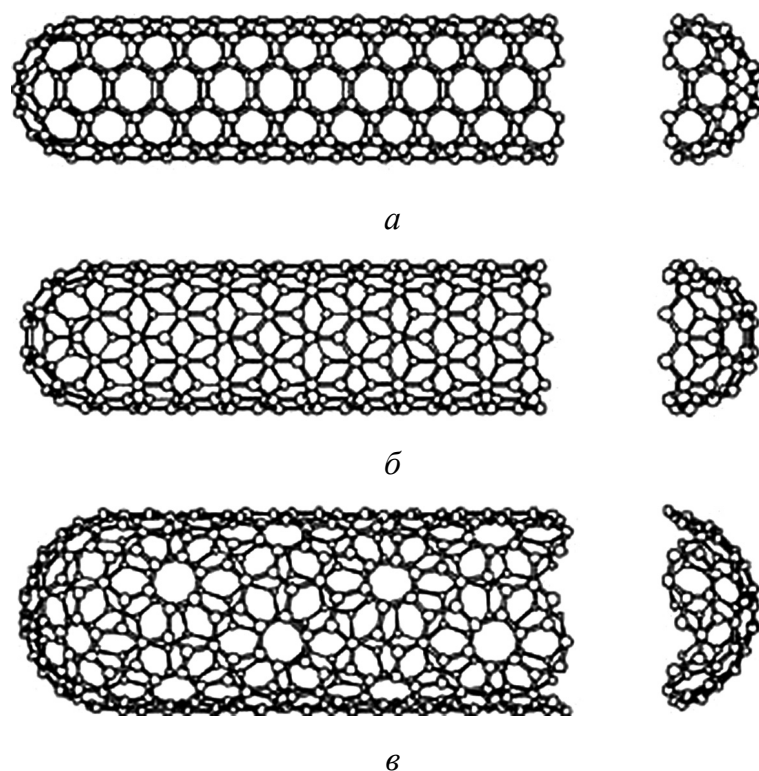


Рис. 2.3. Схематическое изображение углеродной нанотрубки:
а – двухслойная; *б* – прямая; *в* – спиральная

Недавно были получены спиральные углеродные нанотрубки.

Углеродные нанотрубки сочетают аномально высокие значения прочностных и упругих свойств – предел прочности на разрыв равен 30–100 ГПа при значениях модуля упругости Юнга от 1,0 до 1,4 ГПа. Кроме того, трубки обладают повышенной тепло- и электропроводностью, а также прочностью к изгибу. Благодаря своим уникальным свойствам потенциальные области применения нанотрубок и композиционных материалов на их основе чрезвычайно широки: проводящие и высокопрочные материалы, сенсоры, дисплеи автоэлектронной эмиссии, наноразмерные полупроводниковые приборы, материал для хранения водорода и др.

Однако для получения высококачественных полимерных композиционных материалов необходимо модифицировать поверхность углеродных нанотрубок. Существует много способов обработки их поверхности с целью улучшения взаимодействия с растворителями и полимерной матрицей для улучшения диспергирования и их повышенной адгезии к полимеру. К основным способам подготовки поверхности нанотрубок относятся: химическая модификация (присоединение функциональных групп

к боковой поверхности нанотрубок или к их концам); обработка плазмой; фторирование; обработка поверхностно-активными веществами.

После модификации поверхности нанотрубок формируют композиционный материал как смешиванием в растворе полимера с последующим удалением растворителя или смешиванием в расплаве полимера, так и в процессе полимеризации из мономеров в присутствии УНТ.

Получаемые таким образом нанокомпозиты на основе полиэфиров, полиэпоксидов, полистирола, полиакрилатов, полиэтилена, нейлона-6 и других полимеров обладают повышенной механической прочностью и одновременно эластичностью, повышенными свето-, водо- и хемотройкостью, устойчивостью к действию абразивных материалов.

Приведенные примеры показывают, что нанотехнологии открывают широкие перспективы создания и внедрения модифицированных полимерных материалов. Они внесут существенный вклад в создание новых материалов, позволят получить новые комбинации свойств полимерных материалов и обогатят науку и промышленность новыми решениями существующих проблем. Нанотехнологии открывают новый цикл в модификации ПМ и их практическом применении.

2.4. Использование в процессе синтеза полимеров новых высокоэффективных катализаторов

Основной ролью катализаторов, используемых при синтезе полимеров, является создание активных центров, на которых осуществляется рост макромолекулы. Помимо природы мономера и среды, природа катализатора определяет механизм процесса, кинетические характеристики элементарных реакций, молекулярную массу, молекулярно-массовое распределение и пространственную структуру образующегося полимера.

Катализаторы подразделяются на гомогенные и гетерогенные. Гомогенный катализатор находится в одной фазе с реагирующими веществами, гетерогенный — образует самостоятельную фазу, отделенную границей раздела от фазы, в которой находятся реагирующие вещества. Типичными гомогенными катализаторами

являются кислоты и основания. В качестве гетерогенных катализаторов применяются металлы, их оксиды и сульфиды.

Реакции одного и того же типа могут протекать как с гомогенными, так и с гетерогенными катализаторами. Так, наряду с растворами кислот применяются имеющие кислотные свойства твердые Al_2O_3 , TiO_2 , алюмосиликаты, цеолиты. Гетерогенные катализаторы с основными свойствами: CaO , BaO , MgO .

Гетерогенные катализаторы имеют, как правило, сильно развитую поверхность, для чего их распределяют на инертном носителе (силикагель, оксид алюминия, активированный уголь и др.).

В зависимости от природы активных центров различают ионные (катионные и анионные), металлокомплексные, металлоорганические и оксиднометаллические катализаторы. Новым направлением в области полимерного катализа является создание металлоценовых катализаторов.

К *катализаторам катионной полимеризации* относятся протонные и апротонные кислоты (HF , H_2SO_4 , AlCl_3 , BF_3 , FeCl_3 и др.), соли карбония ($\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_4^-$), оксония ($\text{R}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$) и др. Эти соединения являются акцепторами электронов и электронных пар. Для образования активных центров необходимо присутствие микропримесей воды, спиртов и других доноров протонов. Эффективность катионных катализаторов полимеризации зависит от величины кислотности комплекса, образующегося при взаимодействии компонентов катализатора с мономером.

К *катализаторам анионной полимеризации* относятся щелочные металлы, их алкоголяты, нафтиlid натрия, реактивы Гриньяра, литийорганические соединения и другие соединения основного характера. В их присутствии полимеризуются мономеры с пониженной электронной плотностью у двойной связи, а также некоторые лактоны, силоксаны и др. Процессы с участием катализаторов анионной полимеризации в ряде случаев характеризуются низкой скоростью передачи и обрыва цепи, что приводит к образованию так называемых живущих полимеров.

Металлокомплексные катализаторы полимеризации (катализаторы Циглера – Натта) получают взаимодействием соединений переходных металлов IV–VIII (TiCl_3 , TiCl_4 , VCl_4 , VOCl_3 , ZrCl_4 , NiCl_2 и др.) с органическими производными металлов I–III групп (AlR_3 , AlR_2Cl , ZnR_2 , RMgCl).

Однако в каталитических реакциях полимеризации на повышение выхода полимера оказывает влияние не только использование

определенного каталитического комплекса, но большое значение имеет применение соответствующего носителя для катализатора. В последние десятилетия были разработаны носители и добавки к катализаторам Циглера – Натта, которые оказывают синнергическое действие на каталитический комплекс, увеличивая активность переходного металла в десятки и сотни раз. На этот процесс влияет структура каталитического комплекса, прочность связи $Me-C$ и ее дестабилизация, которая зависит от природы и валентного состояния переходного металла, природы и числа лигандов, свободных групп, окружающих переходный металл, природы металлоорганического соединения, структуры катализатора (кристаллической или пористой).

Исследование роли носителей при использовании катализатора $TiCl_4$ показали, что, хотя пористая структура влияет на активность катализатора, основным фактором, повышающим его эффективность в полимеризации, например этилена, является химическая природа носителя. Так, активность титана в катализаторе $TiCl_4$ на носителе MgO в 40 раз выше по сравнению с чистым $TiCl_4$, а на алюмосиликатном носителе только в 3–4 раза, хотя удельная поверхность катализатора на $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ в 6–8 раз больше, чем на MgO .

Катализаторы на носителях, как и классические циглеровские системы, являются двухкомпонентными. Для активации компонента, содержащего металл переменной валентности, также применяются алкилаты и алкилгидраты алюминия. Алкилхлориды алюминия могут быть использованы только для высокотемпературной полимеризации.

Для усовершенствования титан-магниевых катализаторов применяются магнийорганические соединения для фиксации титана. При этом получены катализаторы общей формулы $MgCl_2 \cdot mRMgCl \cdot aAlCl_3 \cdot nR + bTiCl_4$. Выход ПЭ на таких катализаторах составляет за 2 ч при давлении этилена 1 МПа и температуре 75–85°C от 500 до 2000 кг/г Ti (в зависимости от марки ПЭ). Получаемый на таком катализаторе ПЭ обладает узким ММР и особенно успешно может быть использован для производства литьевых изделий, а также пленок и волокон.

Активность катализатора при постоянном отношении $Al : Ti$ зависит как от его структуры и состава, так и от примесей в сырье. Поэтому неизменная активность катализатора в единицу времени поддерживается постоянством его состава, точностью дозировки

всех компонентов полимеризационной среды, постоянством концентрации мономера и чистотой сырья.

С использованием металлокомплексных катализаторов полимеризации получают стереорегулярные полимеры. Стереоспецифичность действия металлокомплексных катализаторов полимеризации определяется природой переходного металла, лигандным окружением центрального атома, типом решетки катализатора и носителя.

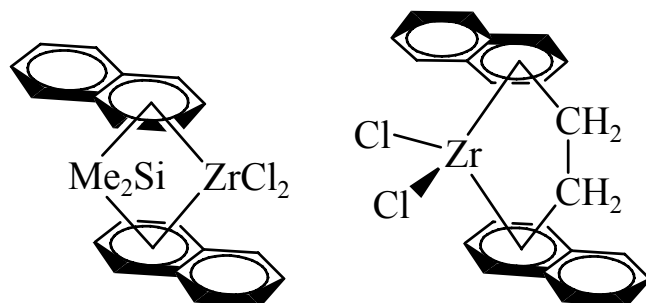
К *металлоорганическим катализаторам* полимеризации относятся производные металлов IV–VIII групп. Они используются для полимеризации диенов, ацетиленов, циклоолефинов.

Оксиднометаллические катализаторы полимеризации обычно содержат оксиды Cr, Co, Mo. Они также используются для полимеризации олефинов и диенов. Стереоспецифичность этих катализаторов значительно ниже, чем металлокомплексных.

Появившиеся в последние годы новые катализаторы полимеризации, называемые *металлоценовыми* (МЦ), создали возможность получения пластмасс с новыми физическими свойствами, такими как:

- более низкая температура плавления;
- более хорошие оптические свойства (высокая прозрачность);
- возможность добавления новых сомономеров, таких как гексен;
- возможность добиваться необходимых свойств уже в реакторе (например, более высокий уровень текучести расплава) без использования контроля над реологическими свойствами.

Металлоцен – это положительно заряженный ион металла, зажатый между двумя отрицательно заряженными анионами цикlopентадиена.



В настоящее время исследуется и применяется достаточно много типов таких катализаторов, поэтому термин «металлоцен» часто заменяется на более широкий – «Single-site», т. е. катализаторы

с единым центром полимеризации на металле в отличие от традиционно применяемых (Циглера – Натта, хромовых, ванадиевых), имеющих несколько центров полимеризации. При этом атом металла, являющийся каталитически активным центром, обычно находится в закрытом объеме и доступ к нему мономеров происходит по единственному пути, что способствует образованию полимеров однородной структуры, отличающихся повышенной прочностью, жесткостью, прозрачностью и легкостью. Кроме того, появляется возможность получения пластмасс с заданными свойствами, в том числе конструкционных, при более дешевой технологии производства.

В состав металлоценовых катализаторов, как правило, входит три компонента: металлоорганический комплекс, сокатализатор и носитель; последний отсутствует при использовании схемы полимеризации в растворе. Металлоорганический комплекс, включающий переходные металлы в сочетании с различными органическими заместителями, занимает всего 1–2% от массы катализатора. По сравнению с этим сокатализаторы, призванные усиливать действие переходно-металлических систем, часто используются в избытке. Обычно сокатализаторами являются оксиды алюминия и фторированные органо-боратные смеси. Активность таких катализаторов в 2–5 раз превышает активность типичных катализаторов Циглера – Натта.

Полиэтилен, получаемый на металлоценовых катализаторах, превосходит обычный линейный полиэтилен низкой плотности по стойкости к проколу и прочности на растяжение. Кроме того, МЦ-пленки отличаются высокой газопроницаемостью по отношению к кислороду и двуокиси углерода, что делает их идеально пригодными для упаковки пищевых продуктов, в частности овощей. Важным преимуществом является также устойчивость к низким температурам, позволяющая использовать их в медицине, так как многие медицинские препараты сохраняются в сухом льду, перевозятся замороженными или смешиваются при низких температурах.

Стоимостная составляющая металлоценовых катализаторов в затратах на производство полимеров в настоящее время оценивается в 10–13 дол./т продукта. Выход полимеров с единицы катализатора можно существенно менять в зависимости от условий проведения процесса.

Лидерами в области разработки, производства и применения металлоценовых катализаторов являются компании Exxon Chemical

и Dow Chemical, впервые выпустившие коммерческие партии катализаторов под названием Eххpol и Insite.

До 1995 г. только компании Eххon и Dow производили пластмассы с использованием металлоценовых катализаторов. В настоящее время по этой технологии уже около 20 компаний получают крупнотоннажные полимеры (линейный полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности и полипропилен), в том числе Phillips, Mobil, Fina – в США, BASF, Elenac, Borealis, BP Chemicals, Targor – в Западной Европе, Mitsui Chemicals, Sumitomo, Ube, Asachi – в Японии.

В настоящее время производится около 1 млн. т металлоценового полиэтилена и 85 тыс. т полипропилена; полиэтилен используется в основном для производства пленки, а полипропилен – волокна. Мощности по производству этих пластмасс, составляющие примерно 1,5 млн. т/год, не соответствуют потенциальной емкости рынка; спрос на эти продукты примерно втрое превышает современный объем их производства.

Также развивается использование металлоценовых катализаторов при производстве полипропилена. Как и в случае с полиэтиленом, ожидается, что металлоценовые катализаторы станут следующим поколением катализаторов в производстве полипропилена.

Таким образом, для каждого типа реакций эффективны только определенные катализаторы.

ПЭ – комплексные металлоорганические катализаторы в углеводородных растворителях, катализаторы Фриделя – Крафтса, металлоценовые катализаторы.

ПП – окисно-хромовые катализаторы на алюмосиликате, в растворителе – $AlR_3 : TiCl_4 = 3 : 2$, катализаторы Фриделя – Крафтса, металлоценовые.

ПИБ – галогениды металлов BF_3 , $AlCl_3$, $AlBr_3$, $TiCl_4$, $TiBr_4$, $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ и др.

ПС – оксиды металлов (железа, магния, цинка, меди и др.), хлористый алюминий или фосфорная кислота.

ПВХ – хлорная ртуть, нанесенная на активированный уголь.

ПВА – уксусная кислота в присутствии солей ртути, ацетат цинка, нанесенный на активированный уголь или силикагель.

Полиформальдегид – BF_3 , соли карбония.

Поли-ε-капрамид – гидроксиды, карбонаты или гидраты щелочных металлов.

Кумароно-инденовые – под действием серной, фосфорной, бромисто-водородной, йодисто-водородной кислот, а также хлористого аммония, трехфтористого бора и других солей.

2.5. Современное ресурсо- и энергосберегающее оборудование и технологии в производстве полимеров

2.5.1. Современные направления оптимизации способов получения полиамидов

Полиамиды (ПА) представляют собой гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи $-\text{CO}-\text{NH}-$ повторяющиеся амидные группы. Среди конструкционных термопластов полиамиды занимают первое место в мире по объему производства. ПА широко используются для производства волокон, пленок и пластических масс на их основе. Изделия из них нашли широкое применение в электротехнике, машиностроении, приборостроении и производстве товаров широкого потребления.

В промышленности полиамиды получают следующими методами:

- 1) полимеризацией лактамов аминокислот;
- 2) поликонденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами;
- 3) поликонденсацией диаминов с хлорангидридами дикарбоновых кислот;
- 4) гомополиконденсацией ω -аминокислот.

Синтезировано очень большое число ПА, однако практическое значение имеют следующие полимеры: поли- ϵ -капроамид, или ПА-6 (капрон, найлон-6); полигексаметиленадипамид, или ПА-6,6 (анид, найлон-6,6); полигексаметиленсебацинамид, или ПА-6,8; поли- ω -ундеканамид, или ПА-11 (рильсан); поли- ω -додеканамид, или ПА-12; поли-*m*-фениленизофталамид (фенилон); сополимеры ПА (П-54, П-548, П-68, П-54/10, П-54/21 и др.)

Известны различные способы получения волокнообразующего поликапроамида катионной, анионной и гидролитической полимеризацией капролактама. Однако при катионной полимеризации капролактама получается поликапроамид с малой молекулярной массой. При анионной полимеризации капролактама получается разветвленный поликапроамид, обладающий плохой формуемостью в нити и волокна.

Известен также способ получения поликапроамида из капролактама, ϵ -аминокапроновой кислоты и воды. Недостатком способа является то, что необходимо использовать ϵ -аминокапроновую кислоту, которая является малодоступной, к тому же содержание водорастворимых фракций составляет даже при длительном времени синтеза порядка 4%, что по современным технологическим требованиям является неприемлемым для формования нитей и волокон.

Наиболее широко применяемыми в промышленности являются способы гидролитической полимеризации капролактама. Они проводятся в присутствии воды в качестве инициатора и различных функциональных добавок. Так, известен способ получения волокнообразующего поликапроамида гидролитической полимеризацией капролактама в присутствии регуляторов молекулярной массы, в качестве которых применяют моно- и дикарбоновые кислоты.

Способ проведения гидролитической полимеризации в присутствии борной кислоты в количестве 0,1–4,0 мас. % при 180–165°C характеризуется следующими преимуществами:

- 1) позволяет повысить выход поликапроамида до 96,5–97,5%;
- 2) упростить процесс за счет исключения операции экстракции низкомолекулярных соединений;
- 3) значительно сократить расход энергии и воды, в частности снизить расход электроэнергии на 1 т поликапроамида до 380 кВт/ч, воды – до 7 м³ на 1 т поликапроамида;
- 4) при понижении температуры синтеза отказаться от использования высококипящего органического теплоносителя и значительно улучшить экологическую обстановку на производстве, а также качество поликапроамида за счет линейного строения макромолекул полимера, что положительно влияет на переработку полимера в нити и волокна;
- 5) избежать регенерации лактамных вод, поскольку непрореагировавшего капролактама остается значительно меньше (всего 1,5–2,5%) и в процессе сушки он легко удаляется с помощью тока инертного газа с последующей конденсацией, после чего возвращается в производство;
- 6) минимизировать потери капролактама (до 2–5 кг на 1 т поликапроамида).

Данный процесс осуществляется следующим образом. В реактор загружают реакционную смесь, состоящую из капролактама, борной кислоты и воды, взятых в расчетных количествах. Реакционную смесь нагревают до 180°C и выдерживают до начала образования

твердой фазы. Затем понижают температуру до 175–165°C, выдерживают до окончания синтеза и содержимое реактора выгружают. Полученный полимер подвергают подготовке к формованию. Эту подготовку осуществляют нагреванием поликапроамида до температуры 140°C в токе инертного газа. При этом одновременно удаляются низкомолекулярные соединения и вода. Подготовленный полимер выгружают и направляют на формование монопнити.

В настоящее время мировым лидером по производству установок для получения полиамида-6 является компания Uhde Inventa-Fischer, которая создала больше половины производственной мощности по полиамиду-6 во всем мире за последние пять лет. Она может строить установки мощностью до 360 т/сут. Инновационные решения компании включают одно- и двухступенчатые процессы полимеризации со стопроцентным выходом по сырью для производства гранулята текстильного или технического полиамида-6.

Промышленное производство полиамида-6,6 периодическим способом. В производстве ПА-6,6 в качестве исходного сырья используют полупродукт – соль АГ, которую получают в промышленности при взаимодействии 60–80%-ного метанольного раствора гексаметилендиамина с 20%-ным метанольным раствором адипиновой кислоты при температуре 50°C и pH раствора 7,6. Соль плохо растворяется в метаноле и после холодной промывки растворителем и сушки может практически не содержать примесей. Плавится соль АГ в интервале температур 202–205°C. Под действием тепла, выделяющегося при реакции нейтрализации, происходит выкипание растворителя, который после регенерации опять возвращается в систему. Для прохождения реакции очень важно соблюдать стехиометрические соотношения кислоты и диамина.

Получение полимера из соли АГ осуществляют в автоклаве из нержавеющей стали под давлением. Водный 60%-ный раствор соли, к которому добавляют регулятор длины цепи (обычно, уксусная кислота), загружают в автоклав, который продувают азотом, не содержащим кислород, и герметично закрывают. Температуру медленно повышают до 210°C, нагревая реакционную массу жидким теплоносителем, поступающим в рубашку. В качестве теплоносителя используют азеотропную смесь дифенила и дифенилового эфира (даутерм), температура кипения которой при нормальных

условиях составляет 265°C. В течение нескольких часов температуру реакционной массы поддерживают равной 210°C, а давление 17 бар. В это время начинают проходить конденсационные процессы, однако реакционная масса все еще представляет собой бурно кипящую жидкость, а продукты реакции сохраняют способность растворяться в растворителе. Далее температуру медленно повышают до 275°C, при этом избыток пара постоянно сбрасывают с целью поддержания в системе давления порядка 17 бар. По мере прохождения конденсации вязкость смеси увеличивается. После достижения указанной температуры в течение 2 ч ведется плавный сброс давления, в это же время в рубашку автоклава подают необходимое количество теплоносителя для поддержания нужной температуры.

Стадия образования высокомолекулярных продуктов реакции должна быть по возможности непродолжительной для предотвращения деструкции образующихся продуктов. После завершения процесса конденсации расплав тут же выдавливают через фильеру, расположенную в днище автоклава, и подают на валик, охлаждаемый водой. Дальнейшее охлаждение жилки производят с помощью водяных и воздушных эжекторов, после чего она подается к роторному гранулятору для рубки на гранулы.

Гранулы могут иметь форму пластинчатых чешуек, если в дальнейшем из них будут формировать волокна, или форму цилиндров, если из них изготавливают изделия литьем под давлением или экструзией. Сушка гранул включает поверхностную сушку для удаления избыточного количества воды и сушку гранул в сушилке барабанного типа под вакуумом для уменьшения влагосодержания полимера до минимума.

В описанном периодическом процессе получения ПА для усреднения свойств полимера требуется смешение нескольких партий, тогда как непрерывные способы поликонденсации лишены этого недостатка. Кроме того, на последних стадиях процесса необходимо компенсировать потери тепла вследствие испарения конденсированной воды в целях предупреждения высаждения твердых частиц полимера.

Непрерывный способ получения полиамида. В последнее время фирмой NV Onderzoekingsinstituut (Голландия) разработан улучшенный непрерывный способ получения полиамида в трубчатом реакторе. В качестве сырья пригодны для использования как дикарбоновые кислоты и диамины, так и лактамы или аминокислоты. Данный

способ характеризуется гибкостью, легкостью осуществления, компактностью установки и включает следующие этапы.

Этап 1: поликонденсация в реакторе потока жидкости, содержащего мономеры, при давлении выше атмосферного (0,5–3,5 МПа) и температуре от 180 до 320°C, причем массовый поток на выходе из реактора состоит из паровой фазы, содержащей водяной пар, и жидкой фазы, содержащей продукт поликонденсации.

Этап 2: подача массового потока в камеру, где осуществляется выпуск части паровой фазы и сбор жидкой фазы, содержащей продукт поликонденсации, причем давление в камере устанавливается на такое номинальное значение, чтобы оно было выше атмосферного, и чтобы время пребывания жидкой фазы в камере составляло 5–30 мин в зависимости от получаемой марки ПА.

Этап 3: расширение жидкой фазы, содержащей поток продуктов поликонденсации, собранный на этапе 2.

Реактор представляет собой трубчатый аппарат с отношением длины к диаметру, равным 500. Змеевик может содержать несколько частей разного диаметра, причем диаметр увеличивается постепенно или ступенчато от входа к выходу из реактора. Такое устройство позволяет снижать давление постепенно, а также существенно уменьшать перепад давления между давлением на входе и давлением на выходе из реактора. Трубчатый реактор обычно помещают в кожух или рубашку для подачи жидкого или газообразного теплоносителя. Реактор также может представлять собой спиральный змеевик, помещенный в нагреваемый кожух.

Продукт поликонденсации, выходящий с этапа 3, является расплавом полимера или преполимера. Он может содержать паровую фазу, состоящую в основном из водяного пара, способного образовываться и испаряться в ходе фазы расширения. Этот продукт можно подвергнуть этапам отделения паровой фазы и доводки, чтобы достичь желаемой степени поликонденсации. Отделение паровой фазы проводится в циклоне. Доводка состоит в удержании продукта поликонденсации в расплавленном состоянии при давлении, близком к атмосферному, или при пониженном давлении в течение времени, достаточного, чтобы достичь желаемой глубины протекания реакции. Температура на этапе доводки равна 200°C. Газовую фазу, состоящую в основном из водяного пара, собирают и используют повторно как источник энергии, например для нагрева подаваемого потока мономеров.

Данный способ имеет множество преимуществ:

- 1) полиамид можно напрямую формовать, экструдировать или гранулировать (нити, волокна, гранулят, литьевые изделия);
- 2) непрерывный способ обеспечивает получение однородного продукта и большую гибкость по интенсивности функционирования;
- 3) ограничивается засорение установки твердыми остатками деградированного полимера;
- 4) используется минимальное число вращающихся машин (например, насосов);
- 5) минимальное загрязнение полимера органическими соединениями (например, гексаметилендиамином).

RIM-технология получения полиамидов. RIM-технология включает в себя аббревиатуру от англоязычного словосочетания *Reaction-Injection Molding* (реакционно-литьевое формование). Основным отличием RIM-технологии от известного метода изготовления изделий из термопластов литьем под давлением является то, что в качестве исходного полуфабриката, загружаемого в специализированное оборудование (рис. 2.4), используется не полимерный гранулят, а реакционная смесь, полученная после смешения в заданном соотношении нескольких жидких низкомолекулярных компонентов.

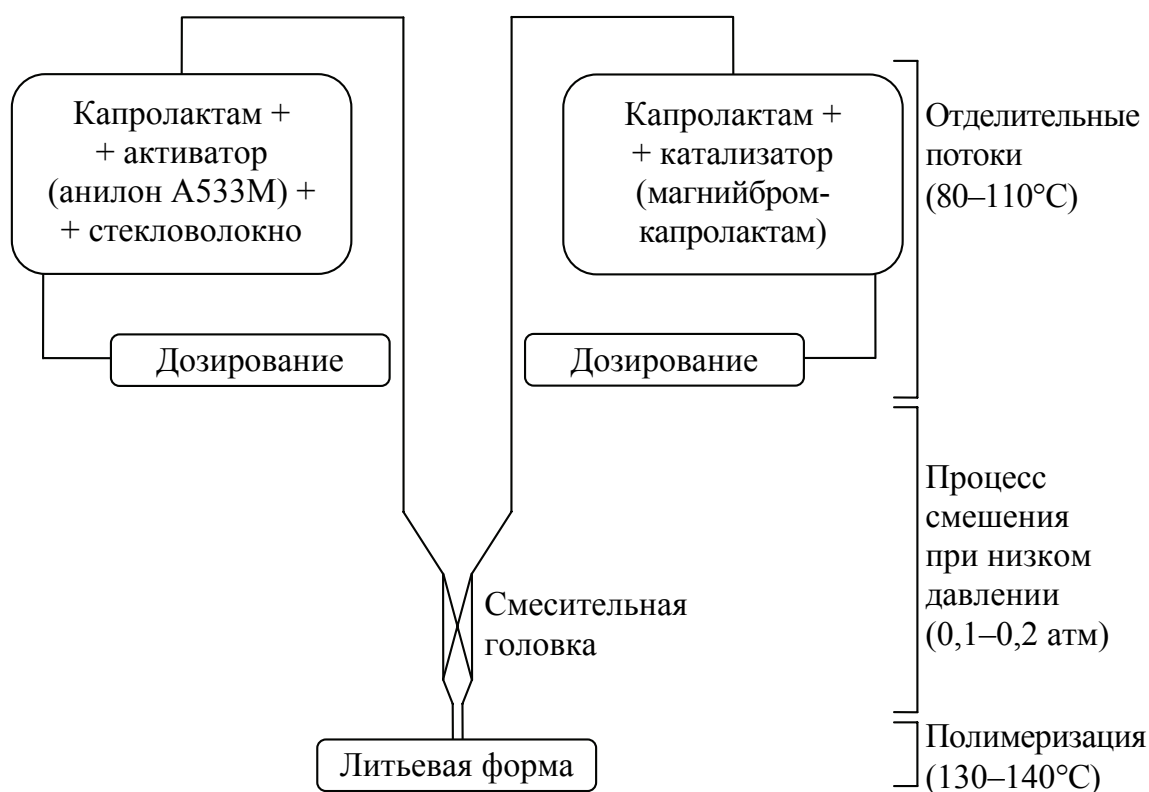


Рис. 2.4. Принципиальная схема RIM-технологии

Эта смесь подается в литьевую форму, где и происходит химическая реакция взаимодействия компонентов с одновременным образованием готового полимерного изделия. В этом смысле можно сказать, что данная технология подобна известному методу литья под давлением реактопластов. В настоящее время она реализуется применительно к изделиям из полиамида.

Помимо указанных выше, ее отличают следующие особенности:

- основным исходным компонентом сырья для RIM-технологии полиамидов служит мономер – капролактам (до 70%), к которому добавляют активатор, катализатор и другие компоненты. Таким образом, для изготовления полиамидных изделий по RIM-технологии не требуются дополнительное время и энергозатраты на промежуточные стадии процесса – синтез полимера, гранулирование полимерного материала и неоднократное термическое воздействие на него (сушка, плавление);

- процесс RIM-технологии получения полиамидов проходит при относительно низких температурах и давлениях. При этом даже толстостенные изделия получают практически с минимальным уровнем остаточных напряжений. Таким способом можно без труда изготавливать полиамидные изделия сложных форм с толщиной стенки до 40–50 мм и габаритами до 1500×2000 мм и более, что является важным преимуществом данной технологии;

- стоимость литьевых форм для продукции, изготавливаемой по RIM-технологии, на порядок ниже, чем для подобных изделий, полученных литьем под давлением. Литьевые формы более тонкостенные, но требуют обогрева;

- процесс формования происходит в течение 3–5 мин, т. е. данный процесс, так же как и литье под давлением, относится к высокопроизводительным методам получения полимерных изделий;

- процесс получения полиамидов по RIM-технологии принципиально близок по своей сути к получению блочного ПА-6, где также основным сырьем служит жидкий капролактам.

Процесс производства изделий осуществляется по двухпоточной схеме, где в одном из потоков капролактама присутствует катализатор, а в другом – активатор (рис. 2.4). При смешении этих потоков капролактама с различными добавками при повышенной температуре происходит их химическое взаимодействие, которое заканчивается в обогреваемой форме с одновременным образованием полимера и формованием изделия из него.

Принципиальным отличием RIM-технологии от процесса получения блочного ПА-6 является то, что в целях повышения скорости полимеризации в качестве катализатора используется высокоскоростной катализатор (магнийбромкапролактама), а в качестве активатора – полимерный активатор, который в процессе реакции встраивается в полиамидную цепочку. Содержание активатора составляет около 15–30%, а катализатора – 8–10%.

Примером материалов для изделий, получаемых по RIM-технологии, служат блок-сополимеры строения А–Б–А, в котором два внешних сегмента А являются полиамидными звеньями, а внутренний сегмент Б – простым полиэфиром в количестве от 10 до 30%. Этот блок-сополимер получил торговое название «АНИЛОН Л». Компоненты реакционной смеси имеют низкую вязкость, и их легко впрыскивать в форму как без наполнителя, так и с наполнителем, например в виде коротких стекловолокон. Для придания атмосферостойкости в композицию вводят также термо- и светостабилизаторы. Кроме того, в составе смесей используются и другие специальные добавки (антивспениватели, антиадгезионные добавки, красители и др.).

Для реализации RIM-технологии фирма Krauss-Maffei Kunststofftechnik GmbH (Германия) спроектировала и изготавливает специализированное оборудование, в которое входят следующие основные узлы:

- узел подготовки компонентов, включающий два обогреваемых бака, в которых находятся растворы капролактама с активатором и катализатором;
- узел дозирования, состоящий из двух плунжерных насосов, обеспечивающих дозирование каждого из потоков в камеру смешения и литьевую форму;
- смесительная головка, где происходит смешение компонентов и впрыск полученной смеси в форму;
- формодержатель и форма.

Блок-сополимер «АНИЛОН Л» нетоксичен, и его можно окрашивать в процессе получения в массу или поверхностно, например, эмалями, применяемыми в автомобильной промышленности. Кроме того, этот полимер сочетает в себе ряд полезных свойств, присущих как полиамидам (достаточно высокая прочность, жесткость, высокая температура плавления, деформационная стойкость при повышенных температурах), так и каучукам (высокая ударная прочность при низких температурах, эластичность и

поглощение вибрации). «АНИЛОН Л» не является огнеопасным материалом, а изделия из него устойчивы к воздействию углеводородов (нефть, газولين, керосин и др.), масел, жиров, эфиров, кетонов, слабых щелочей и кислот. Вместе с тем они обладают недостаточной стойкостью к сильным минеральным и органическим кислотам, щелочам, фенолу, низшим спиртам (метиловому, этиловому, пропиловому).

Введение стекловолокон в состав «АНИЛОН Л» позволяет получить материал с увеличенной прочностью, жесткостью, теплоустойчивостью, стойкостью к текучести, менее растрескивающийся в условиях повышенных температур. При этом значительно снижаются коэффициент линейного термического расширения, водопоглощение, повышаются стойкость к износу, размерная точность и стабильность изделий. Однако эластичность у стеклонаполненного материала меньше, а плотность больше, чем у ненаполненного.

Совокупность свойств полимера и использование RIM-технологии позволяет получать изделия различного назначения: для автомобилестроения (подкрылки для автомобилей, бамперы, сиденья, топливные баки, решетка для автомобиля МАЗ и т. д.), для сельскохозяйственного машиностроения (валки для кормоуборочных комбайнов, крыльчатки), для машиностроения (корпусные детали), приборостроения, в электротехнической, кожевенной, мебельной промышленности, в строительстве и для изготовления спортивных изделий. Кроме того, возможность производства крупногабаритных деталей с массой до 20 кг и более выгодно отличает RIM-технологию от других способов получения изделий из ПА.

Единственная установка на территории СНГ для осуществления этой технологии находится в Беларуси, на ГПО «Азот», которое производит и капролактам – основное сырье для RIM-технологии полиамидов.

2.5.2. Современные направления оптимизации способов получения сложных полиэфиров

Сложные полиэфиры – высокомолекулярные соединения, содержащие в основной цепи сложноэфирные связи, получаемые поликонденсацией многоосновных кислот или их альдегидов с многоатомными спиртами.

В общем виде строение линейных полиэфиров дикарбоновых кислот и двухатомных спиртов может быть представлено формулой $(-O-CR-COOR'-O-)_n$, где R – остаток дикарбоновой кислоты,

R' – остаток двухатомного спирта, а строение полиэфиров оксикислот – формулой $(-OCRO-)_n$, где R – остаток оксикислоты.

Все гетероцепные сложные полиэфиры разделяют на две большие группы: термопластичные и термореактивные.

К термопластичным относят: полиэтилентерефталат, поли(4-этоксibenзоат), полибутилентерефталат, поли(4-метиленциклогексан)терефталат, поликарбонаты, полиарилаты и другие полиалкилентерефталаты.

К термореактивным относят: алкидные полимеры, полималеинаты, полифумараты, полиэфирные акрилаты и др.

Полиэтилентерефталат, также известный как лавсан или полиэстер, является наиболее распространенным представителем термопластичных полиэфиров и получается в результате поликонденсации этиленгликоля с терефталевой кислотой (или ее диметилэфиром).

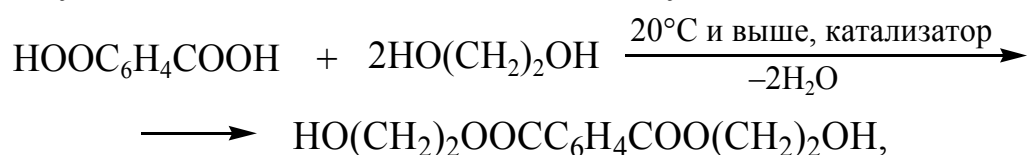
Длительное время ПЭТФ в промышленности получали следующим способом:

1) переэтерификацией диметилтерефталата этиленгликолем с получением дигликольтерефталата;

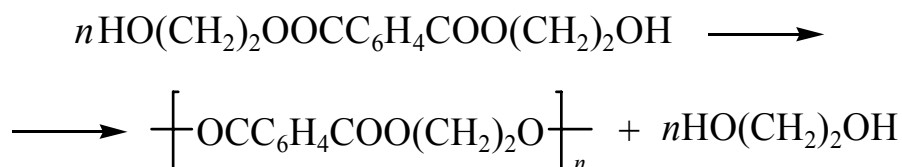
2) последующей поликонденсацией дигликольтерефталата.

Несмотря на недостаток этой технологии, заключающийся в ее многостадийности, диметилтерефталат был единственным мономером для получения ПЭТФ, поскольку существовавшие промышленные процессы не позволяли обеспечить необходимую степень чистоты терефталевой кислоты. Диметилтерефталат, имея более низкую температуру кипения, легко подвергался очистке методом дистилляции и кристаллизации.

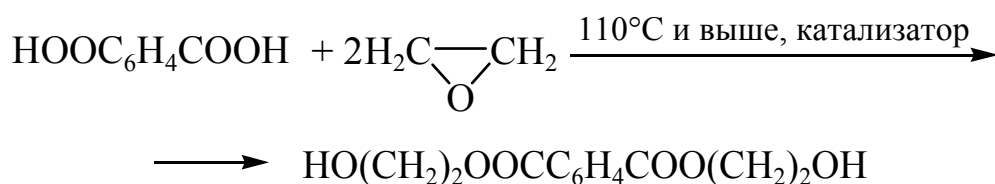
На сегодняшний день, благодаря освоению производства чистой терефталевой кислоты (содержание основного вещества не менее 99,97%, 4-карбоксибензальдегида не выше 0,0025%, общее содержание металлов не выше 0,0009%), появилась возможность реализации второго способа, особенно перспективного при непрерывном процессе получения ПЭТФ – синтезе из этиленгликоля и терефталевой кислоты с образованием дигликольтерефталата и последующей его поликонденсацией с получением ПЭТФ:



где катализаторы – CH_3COOMe , $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, H_3PO_3 ;

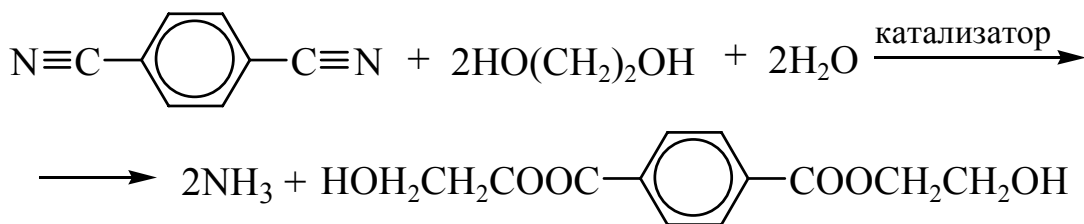


Еще известен способ получения ПЭТФ из терефталевой кислоты и этиленоксида. Окись этилена значительно более реакционноспособна, чем этиленгликоль. Это открывает возможность осуществления процесса этерификации в более мягких температурных условиях, но при больших давлениях вследствие высокой упругости паров окиси этилена.



Образующийся дигликольтерефталат подвергается последующей поликонденсации. Данный метод экономически перспективен, так как используется более дешевое сырье, исключается стадия получения этиленгликоля из окиси этилена и отсутствует выделение в реакции низкомолекулярного продукта – воды.

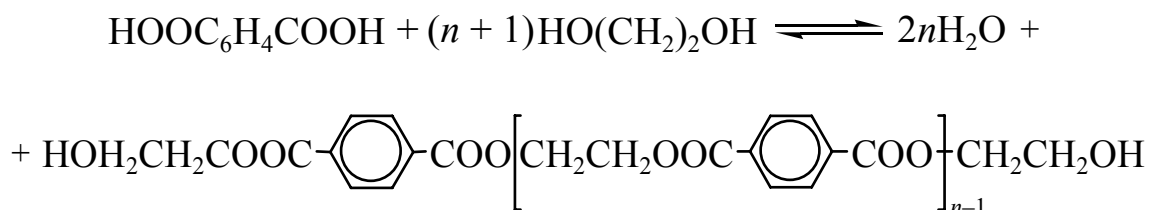
Еще один способ получения ПЭТФ – этерификация динитрила терефталевой кислоты этиленгликолем в водной среде в присутствии окисей и солей меди, цинка, кадмия, ртути, никеля в качестве катализаторов:



Выделяющийся аммиак может быть возвращен в производство и использован для получения динитрила амонолизом замещенных бензолов.

Получаемый по этому способу продукт всегда загрязнен окрашивающими веществами и азотсодержащими примесями, содержит промежуточные и побочные продукты, поэтому дигликольтерефталат должен быть выделен и хорошо очищен с применением последовательных способов адсорбции и перекристаллизации. В промышленных масштабах данный способ синтеза не применяется в связи с трудностями очистки дигликольтерефталата.

Компания Amoco Corporation смогла усовершенствовать технологию, в результате чего широкое распространение получил одностадийный синтез ПЭТФ из этиленгликоля и терефталевой кислоты (ТФК) по непрерывной схеме.



На сегодняшний день инжиниринговая компания Uhde Inventa-Fischer предлагает новую экономную двухреакторную, однопоточную технологию по производству сложных полиэфиров «Расплав в смолу» («Melt to Resin» MTR®).

В данной технологии используют реакторы ESPREE® и DISCAGE®, которые покрывают широкий спектр марок полиэфира для достижения разных конечных вязкостей. В первом реакторе протекает совмещенная этерификация и предварительная поликонденсация, а во втором высокоэффективном безвальном барабанном реакторе несмотря на высокую вязкость расплава происходит дополнительная конденсация.

Данная технология обеспечивает минимальное время пребывания и низкие температуры реакции, чтобы ограничить возможную деструкцию ПЭТФ. Это обеспечивает получение полимера с характерической вязкостью 0,85 и позволяет избежать дорогостоящих промежуточных стадий и протекания сопутствующих побочных процессов. Для максимально мягкой обработки смолы установлены дополнительные встройки в реакторе, обеспечивающие невозможность протекания процесса поликонденсации в кубе реактора. Специальная конструкция гранулятора обеспечивает кристаллизацию гранул ПЭТФ менее 25%, что придает им прозрачность.

Высокомолекулярный продукт из реактора может подаваться:

- в машины прямого прядения (для текстильных и технических применений);
- термопластавтомат для производства преформ (для бутылок);
- машины для литья пленок и листового материала;
- экструзионные головки для производства гранулята.

Все эти нововведения предоставляют возможность производить ПЭТФ гранулят с существенной экономией производственных затрат на тонну продукции.

В 2007 г. компанией Uhde Inventa-Fischer в Беларуси на ОАО «Могилевхимволокно» была установлена двухреакторная технологическая линия мощностью 90 000 т/год.

2.6. Смеси и сплавы промышленно выпускаемых полимеров

Многокомпонентные полимерные системы широко используются в различных отраслях промышленности – автомобилестроении, авиаприборостроении и радиоэлектротехнике, судостроении, строительстве, медицине. При этом постоянно наблюдается тенденция увеличения их доли в общем объеме производства полимерных материалов, что связано с рядом преимуществ смесей полимеров по сравнению с традиционными полимерными материалами. Кроме того, изготовление смесей и сплавов полимеров обеспечивает и ресурсосбережение за счет использования вторичного полимерного сырья.

Классификация полимерных систем на основе представлений о строении полимерных цепей дана на рис. 2.5.

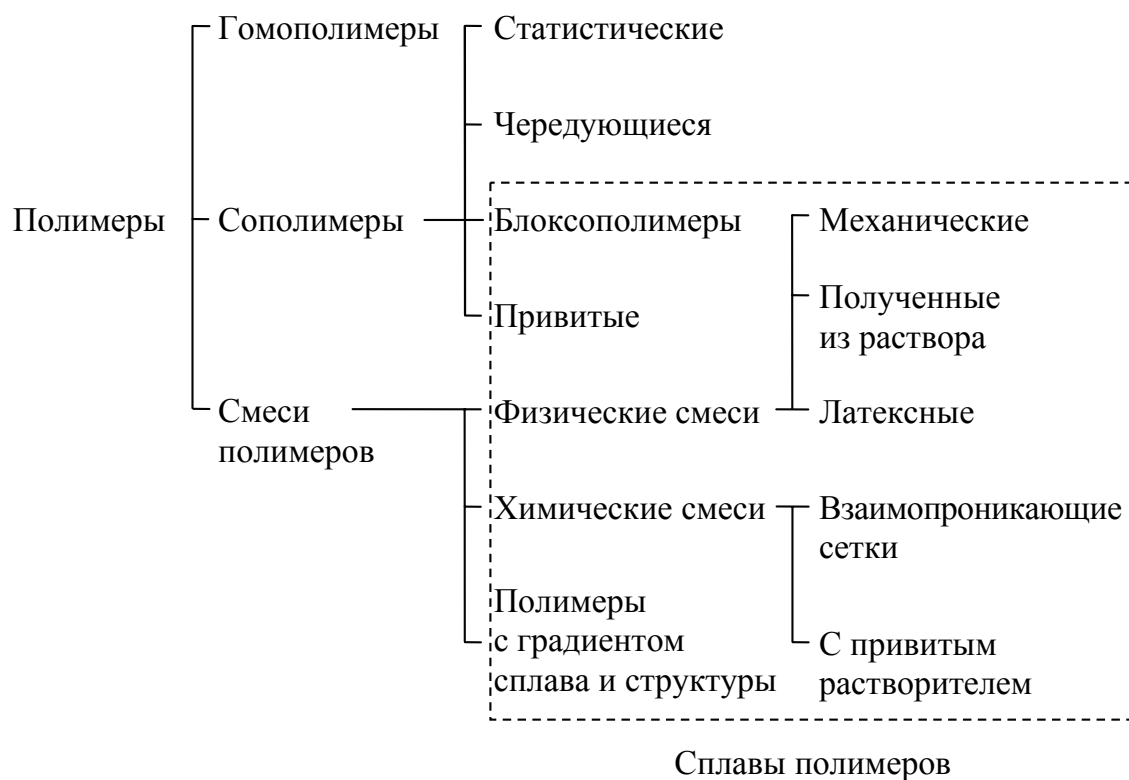


Рис. 2.5. Классификация полимерных систем

Существует несколько способов получения смесей полимеров. Наиболее старый и простой – механическое смешение полимеров в расплаве, осуществляемое при температуре выше температуры стеклования аморфных полимеров или температуры плавления кристаллических полимеров. Получаемая смесь представляет собой дисперсию одного полимера в другом. В простых механических смесях дисперсионной средой чаще всего бывает пластмасса, а дисперсной фазой – эластомер. При механическом смешении под действием сдвиговых напряжений и из-за частичной деструкции полимера происходит образование свободных радикалов в системе, что может привести, в свою очередь, к образованию незначительного количества привитого сополимера. Латексные полимерные смеси получают совместной коагуляцией латексов различных полимеров. Наконец, еще один метод – растворение компонентов в общем растворителе с последующим его удалением. Получение смесей полимеров одним из описанных методов не требует протекания химических реакций, ибо является физическим смешением.

Вторую группу образуют химические по своей природе методы получения смесей полимеров. Химическим способом синтезирован новый класс полимеров – взаимопроникающие сетчатые структуры. Для образования взаимопроникающих сеток сшитому полимеру дают набухнуть в мономере, а затем полимеризуют этот мономер. Если сетчатые структуры образуются более или менее одновременно, их иногда называют одновременно проникающими. Такие полимеры имеют структуру типа доменов при том непременном условии, что оба компонента образуют непрерывную фазу по всему объему образца. Смешением, коагуляцией и последующим сшиванием двух различных полимерных латексов получают взаимопроникающие эластомерные структуры.

Химическим по своей природе является и так называемый метод прививки растворителя, когда линейный полимер, растворяют в мономере и затем полимеризуют последний.

Большинство смесей полимеров микроскопически гетерогенны, хотя макроскопически гомогенны. Однако можно получить смесь, в которой изменение состава и структуры связано функциональной зависимостью с местоположением данной частицы образца. Такие смеси называются полимерами с градиентом состава и структуры (*gradient polymers*). Частным случаем таких материалов служат двухслойные листы, имеющие двухступенчатый

градиент. Градиентные полимеры получают как химическими, так и физическими методами.

Выбор компонентов полимерной смеси и метода их смешения диктуется комплексом свойств, которым должен обладать композиционный материал, структурой, свойствами самих компонентов, реальными возможностями технологического оборудования и иными факторами.

Важнейшим фактором для получения полимерных смесей с заданными свойствами является совместимость полимерных компонентов в смеси.

Совместимость полимеров – термин, используемый в технологии переработки полимеров и отражающий возможность получения композиционного материала путем смешения двух или более высокомолекулярных компонентов, обладающего определенным комплексом свойств.

Совместимость не является постоянной величиной для данной пары полимеров и зависит от условий получения смеси полимеров, соотношения компонентов в системе, их природы, молекулярной массы и от присутствия в системе других ингредиентов.

К критериям совместимости относят механическую однородность, оптическую прозрачность, наличие одной температуры стеклования и гомогенность на субмикронном уровне.

Процесс образования полимерной смеси – это процесс образования гетерогенной коллоидной системы. Смеси полимеров относят к дисперсным коллоидным системам на том основании, что в них реализуется коллоидная степень дисперсности одного из компонентов. Этот компонент может рассматриваться как дисперсная фаза. Для смесей полимеров характерна двухфазная структура. В областях малых добавок одного из компонентов она является типично коллоидной. Для системы с примерно равным содержанием обоих компонентов обе фазы непрерывны, и определить одну из них как дисперсную затруднительно. Специфическое отличие смесей полимеров как гетерогенных коллоидных систем от систем классической коллоидной химии – существование межфазного слоя между компонентами. Толщина межфазного слоя колеблется от единиц до сотен нанометров, а содержание полимеров в нем составляет до 0,25% по отношению ко всей массе смеси.

Причиной возникновения межфазного слоя является сегментальная растворимость полимеров на границе контакта. Суть явления состоит в следующем. Граничные макромолекулы не могут

принимать те конформации, что и во всем объеме полимерной системы, поэтому они энтропийно обеднены. Изменение конформации граничных макромолекул возможно лишь в результате диффузии их сегментов. Поскольку сегмент способен диффундировать как самостоятельная кинетическая единица, имеется возможность перехода сегментов граничных макромолекул одного полимера в слой другого. Это следует из того, что взаимная растворимость полимеров, как известно, значительно увеличивается с уменьшением их молекулярной массы до величин, сравнимых с молекулярной массой сегмента. Молекулярная масса, при которой один полимер приобретает способность неограниченно растворяться в другом, называется критической молекулярной массой.

Под действием сил теплового движения сегменты, петли и концы макромолекул пересекают фазовую границу, образуя флуктуационную сетку зацеплений разнородных макромолекул. Сродство однотипных сегментов макромолекул друг к другу выше, чем разнотипных, поэтому межфазный слой в смеси полимеров является участком с ослабленными связями. Выигрыш в энтропии за счет возникновения более вероятных конформаций компенсирует ослабление межфазного взаимодействия и обеспечивает образование широкой области, где и происходит значительное смешение компонентов.

Время релаксации макромолекул составляет многие годы, и практически разделения фаз в полимерной системе не происходит. Время релаксации сегментов – доли секунды. Поэтому сегментальное растворение осуществляется еще при получении смеси полимеров, и в дальнейшем структура смеси сохраняется. Сегментальное растворение распространяется не только на концевые сегменты макромолекул, но и на любые другие, способные перемещаться в процессе теплового движения, как самостоятельные кинетические единицы.

Получение и переработка многокомпонентных полимерных систем на основе смесей полимеров, как правило, осуществляются на том же технологическом оборудовании, что и в случае использования гомополимеров: в смесителях тяжелого типа, на валковых машинах, а также экструзией, литьем под давлением, вакуумформованием.

Композиции на основе полимеров и сополимеров олефинов. В смесевых композициях полиолефины применяются и как основной компонент, и как модификатор. Одно из первых мест принадлежит

здесь полимерам и сополимерам этилена. Основная область применения материалов на их основе – получение пленок и листов, предназначенных для изготовления тары и упаковки.

При смешении ПЭ с ПП повышается теплостойкость, с каучуками – ударная вязкость и стойкость к растрескиванию. Смеси ПЭВД с 5–35% этилен-пропилен-диенового каучука используют для изготовления упаковки пищевых продуктов, подвергающихся замораживанию. Введение эластомера позволяет уменьшить толщину пленки и одновременно улучшить ее прочность.

Композиции на основе полимеров и сополимеров стирола. Полистирол в чистом виде находит ограниченное применение в качестве конструкционного материала. Чаще всего используют смеси ПС и его сополимеров (АБС-пластики) с другими полимерами.

Наибольший интерес представляют смеси АБС-пластиков с поликарбонатами и поливинилхлоридом. Смешение АБС-пластика с ПК дает возможность улучшить перерабатываемость и снизить стоимость материала при сохранении на достаточно высоком уровне основных физико-механических характеристик. Введение АБС-пластика повышает также теплостойкость, перерабатываемость и снижает жесткость ПВХ.

Композиции на основе термопластичных полиуретанов. Термопластичные полиуретаны (ТПУ) также широко используются в виде смесей с поливинилхлоридом, полиамидами, поликарбонатом, АБС-пластиком, полиолефинами.

Известно несколько промышленно освоенных марок смесей термопластичных полиуретанов с ПВХ. Основные области их применения – медицина, строительство, обувная промышленность. Свойства изделий из них зависят от способа получения (экструзия, литье под давлением, вальцевание) и свойств исходных полимеров. Смеси жесткого ПВХ с ТПУ получают смешением на вальцах или в экструдере и используют для изготовления посуды и других изделий, контактирующих с продуктами. Они дешевле ТПУ, легче перерабатываются и обладают повышенной твердостью (по сравнению с ТПУ) и стойкостью к экстрагированию добавок (по сравнению с ПВХ). Сплавы пластифицированного ПВХ с ТПУ также перерабатываются легче, чем ТПУ, имеют достаточно низкую стоимость, хорошие физические свойства и высокую огнестойкость, но низкую стойкость к действию растворителей и высоких температур.

Взятые в различных соотношениях ТПУ и АБС-пластики образуют сплавы, которые при невысокой стоимости имеют хорошие

свойства, недостижимые для отдельно взятых полимеров. Модифицирование ТПУ добавками (до 25%) АБС-пластика улучшает их технологические характеристики, повышает модуль упругости и теплостойкость. В свою очередь, введение в АБС-пластик полиуретана удорожает материал, но повышает его атмосферо- и морозостойкость, жесткость и стойкость к действию окислителей.

С целью получения изделий с требуемыми эксплуатационными характеристиками и повышения экономичности производства наряду с бинарными полимерными смесями создаются многокомпонентные смеси.

Современные технологии позволяют использовать в композициях и несовместимые полимеры. Это осуществляется при помощи специальных добавок – компатибилизаторов. Они действуют по принципу усилителей адгезии между компонентами композиции, выступающих в качестве связующих агентов. В первую очередь эти добавки используются для обеспечения совмещения молекул полиолефинов и древесины.

2.7. Синтез полимеров из возобновляемых источников сырья

Особое внимание в вопросах ресурсосбережения стоит уделить синтезу полимеров из доступных и возобновляемых ресурсов. Наряду с использованием природных полимеров, которые легко воспроизводятся и представляют собой практически неисчерпаемый сырьевой источник, высокомолекулярные соединения можно производить из биомассы агресурсов, синтезировать микроорганизмами, получать из мономеров, полученных биотехнологически. В табл. 2.2 приведена классификация биоразлагаемых полимерных и промежуточных сырьевых материалов по виду исходного возобновляемого сырья для их получения.

Самыми распространенными из полимеров такого типа являются полигликолид и полилактид.

Исходным веществом для получения полилактида является молочная кислота (2-гидроксипропионовая кислота) – простейшая гидроксикислота, существующая в двух оптически активных конфигурациях. L-молочная кислота синтезируется организмом человека и других млекопитающих, бактерии продуцируют как L-энантиомер, так и D-энантиомер. Большую часть промышленно

производимой молочной кислоты получают ферментацией углеводов бактериями рода *Lactobacilli*, которые продуцируют исключительно эту кислоту.

Таблица 2.2

Классификация биоразлагаемых полимерных и промежуточных сырьевых материалов по виду исходного возобновляемого сырья

Исходное сырье	Биоразлагаемые полимерные и промежуточные сырьевые материалы
Возобновляемое сырье животного происхождения	
Белки	Кератин, фиброин, коллаген, эластин
Жиры	Эмульсии, воски, ацетоглицериды
Грибы	Пуллулан, эльсинан
Полисахариды, получаемые с помощью бактерий	Алифатические полиэферы (природные: полигидрокси-алканоаты, полигидроксимасляная кислота, полигексановая, полигидроксивалериановая кислоты, их сополиэферы; синтетические: полимолочная кислота (полилактид))
Полисахариды, получаемые из представителей животного мира	Хитин, хитозан
Возобновляемое сырье растительного происхождения	
Крахмал	
Целлюлоза	
Агар	
Пектин	

Промышленный синтез высокомолекулярного полилактида из молочной кислоты осуществляется тремя методами. Один из способов заключается в конденсации молочной кислоты с образованием низкомолекулярного хрупкого прозрачного полимера, который чаще всего не подходит для практического использования. Это обусловлено тем, что молекулярная масса получаемого таким способом полилактида не достигает требуемого значения из-за высокой вязкости полимерного расплава, наличия примесей, потери реакционноспособных концевых функциональных групп и концевой деполимеризации олигомеров с образованием шестичленного лактидного кольца. Альтернативный подход – обработка низкомолекулярного конденсационного полимера подходящими сшивающими агентами для получения высокомолекулярного полимера. Более распространенным способом производства полилактида с высокой молекулярной массой в настоящее время является полимеризация

лактида, которой предшествует получение олигомера, его циклизация при повышенной температуре в лактид, глубокая очистка и полимеризация с раскрытием лактидного кольца.

Ассортимент изделий, создаваемых на основе биоразлагаемого синтетического полимера полилактида уже сейчас достаточно велик и имеет устойчивую тенденцию к расширению. В наиболее высокотехнологичной области медицины он представлен различными биосовместимыми и биоразлагаемыми изделиями: хирургические шовные материалы, пленки на раны и ожоги, конструкционные материалы для лечения сложных переломов костей, изделия для стоматологии и основа для выращивания новых клеток, лекарства пролонгированного действия, материалы с памятью и т. д.

Такие полимеры, как полигидроксibuтираты, полигидроксивалериаты получают методами биотехнологии. Источником для их синтеза служат прокариотические микроорганизмы (родов *Azotobacter*, *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Methanobacterium* и др.), осуществляющие ферментацию различных видов сырья – крахмала, спиртов, сахаров, мелассы, органических кислот. Самым известным производителем биоразлагаемых полимеров этого типа является английская фирма ICI. Она изготавливает материал под торговой маркой Biopol на основе биосинтетического полигидроксibuтирата и его смесей с полигидроксивалериатом. Синтез Biopol основан на процессе ферментации полисахаридов (сахара, крахмала) под действием бактерии *Alcaligenes eutrophys*. Biopol полностью отвечает требованиям, предъявляемым к упаковочным материалам одно-, двухразового применения, легко разлагается под воздействием аэробных и анаэробных микроорганизмов в почве или в составе компоста, а время его биодеструкции составляет от 6 до 36 недель.

Синтезируемый на натуральных субстратах (сахаре, этаноле, смеси газов CO_2 и H_2) полимер – поли-3-гидроксibuтират относится к термопластам и по своим физическим свойствам аналогичен ПЭ и ПП. Однако он не устойчив к действию растворителей и имеет низкую теплостойкость. Полигидроксibuтират и изделия из него легко поддаются разложению под действием не только микроорганизмов, но и ферментов, плазмы, животных тканей. Этот полимер применяют в качестве упаковочного материала, отходы которого разрушаются естественной почвенной микрофлорой до мономеров, а также используют в хирургии и фармакологии.

В поли-3-гидроксibuтират вводят другой продукт бактериального синтеза – поли-3-гидроксивалериановую кислоту – и получают полимерную композицию – аналог Biopol, которая полностью разрушается микроорганизмами в течение нескольких недель с образованием углекислого газа и воды.

С использованием бактерий *Alcaligenes eutrophys* из такого сырья, как бутиленгликоль, бутиролактон, масляная и хлормасляная кислоты, синтезируют сложные сополиэфиры. Так, из γ -бутиролактона и 4-гидроксимасляной кислоты в анаэробных условиях при 30°C получен сополимер с молекулярной массой до $4,0 \cdot 10^5$. Изготовленная из него пленка полностью разлагается в почве через 2 недели.

Данное направление синтеза полимеров на основе возобновляемых источников сырья является относительно новым, однако имеет большой потенциал, так как позволяет заменить нефтяное сырье.



Лабораторная работа № 1

**Термическое дегидрохлорирование
поливинилхлорида**

Цель работы – изучить процесс термического дегидрохлорирования поливинилхлорида.

Исходные вещества: поливинилхлорид – 40 г; стеарат свинца – 0,1 мг; глицерин – 500 мл.

Оборудование: 2 пробирки; индикаторная бумага; стакан объемом 500–1000 мл.

Порядок выполнения работы. В 2 пробирки насыпают по 1 г поливинилхлорида. В одну из пробирок добавляют 100 мг стеарата свинца в качестве стабилизатора, хорошо перемешивают в ступке. Пробирки неплотно закрывают пробками, к нижним концам которых прикреплена полоска влажной индикаторной бумаги длиной 4–5 см. Пробирки нагревают до 170–175°C в течение 10 мин в стакане с бесцветным силиконовым маслом или глицерином.

Задание:

1. Написать реакции, которые протекают при деструкции поливинилхлорида.
2. Наблюдения за ходом эксперимента и выводы оформить в виде таблицы.
3. Описать другие способы идентификации выделяющейся HCl при деструкции поливинилхлорида.
4. Оформить лабораторную работу.

Лабораторная работа № 2

**Окислительная деструкция поливинилового
спирта под действием йодной кислоты**

Цель работы – изучить процесс термической деполимеризации поливинилового спирта.

Исходные вещества: поливиниловый спирт – 2 г; дистиллированная вода; йодная кислота ($\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_5\text{IO}_6$) – 1,7 г;

Оборудование: стакан объемом 250 мл; стеклянный фильтр; колба Бюнзена; вискозиметр Оствальда (диаметр капилляра 0,4 мм).

Порядок выполнения работы. Навеску 2 г поливинилового спирта растворяют в 70 мл дистиллированной воды в стакане емкостью 250 мл; для ускорения растворения смесь перемешивают стеклянной палочкой и немного подогревают. Как только образуется гомогенный раствор, его охлаждают до комнатной температуры и фильтруют на стеклянном фильтре в мерную колбу на 100 мл для отделения твердых частиц. Стакан ополаскивают водой и промывную воду фильтруют в мерную колбу. После термостатирования колбы при 25°C раствор разбавляют водой до метки.

Готовят раствор 1,7 г йодной кислоты ($\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_5\text{IO}_6$) в 45 мл дистиллированной воды, фильтруют его в мерную колбу емкостью 50 мл, а затем при 25°C разбавляют водой до метки.

После окислительной деструкции определяют вязкость в вискозиметре Оствальда (диаметр капилляра 0,4 мм) при 25°C. Ниже перечислен порядок проведения всех необходимых измерений.

1. В мерной колбе на 10 мл готовят раствор 5 мл йодной кислоты в 5 мл воды, фильтруют и измеряют время истечения этого раствора t_0 при 25°C.

2. Определяют время t истечения 5 мл раствора поливинилового спирта с 5 мл дистиллированной воды.

3. Смешивают 5 мл раствора поливинилового спирта с 5 мл йодной кислоты и определяют время истечения полученного раствора t_a сразу же после приготовления. Затем через каждые 5 минут повторяют измерения t_a до получения постоянного значения.

Если предположить, что йодная кислота не влияет на вязкость раствора полимера, удельная вязкость неразложившегося полимера определяется как

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{t - t_0}{t_0}, \quad (3.1)$$

а удельная вязкость разложившегося полимера

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{t_a - t_0}{t_0}. \quad (3.2)$$

По эмпирическому уравнению Шульца – Блашке только по измерению вязкости можно рассчитать характеристическую вязкость и средние молекулярные массы полимеров:

$$[\eta] = \frac{\eta_{\text{уд}} / C}{k + \eta_{\text{уд}}}. \quad (3.3)$$

Поскольку измерения проводятся при низких концентрациях полимеров, то величина k обычно не зависит от растворителя и природы полимера, т. е. является величиной постоянной ($k = 0,27$). Далее по полученным значениям характеристической вязкости можно рассчитать молекулярную массу полимера по уравнению Марка – Куна – Хаувинка:

$$[\eta] = K_m \cdot M^\alpha, \quad (3.4)$$

K_m и α – константы для системы полимер – растворитель при определенной температуре ($K_m = 3,00 \cdot 10^{-1}$ и $\alpha = 0,50$).

Задание:

1. Написать реакции, которые протекают при деструкции полимера.
2. Построить графическую зависимость удельной вязкости раствора полимера и его молекулярной массы от продолжительности окислительной деструкции.
3. Оформить лабораторную работу.

Лабораторная работа № 3 **Сополимеризация стирола** **с дивинилбензолом в суспензии**

Цель работы – синтезировать сополимер стирола с дивинилбензолом по реакции свободнорадикальной трехмерной сополимеризации и определить степень его набухания.

Исходные вещества: стирол – 25 мл; дивинилбензол – 2 мл; пероксид бензоила – 0,25 г; этанол – 100 мл.

Оборудование: делительная воронка; прибор для вакуумной перегонки; трехгорлая колба емкостью 500 мл; термометр на 150°C; мешалка; обратный холодильник.

Порядок выполнения работы. Стирол и дивинилбензол (последний используют в виде 50–60%-ного раствора в этилбензоле) очищают от ингибитора и перегоняют под вакуумом.

Технический стирол тщательно отмывают от ингибитора (*n*-третбутилпирокатехина, гидрохинона), встряхивая его два раза с 10%-ным водным раствором гидроксида натрия, а затем

3 раза промывают мономер дистиллированной водой. После этого его сушат над прокаленным хлоридом кальция или силикагелем. Высушенный мономер перегоняют при пониженном давлении ($T_{\text{кип}}$ составляет 82°C при 100 мм рт. ст. или 46°C при 20 мм рт. ст.).

В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, вносят 250 мг поливинилового спирта и растворяют при 50°C в 150 мл воды. К полученному раствору при постепенном перемешивании добавляют свежеприготовленный раствор 0,25 г перекиси бензоила в 25 мл стирола и 2 мл дивинилбензола. В результате перемешивания смеси образуется эмульсия мелких капелек мономера в воде. При постоянном перемешивании колбу нагревают на водяной бане до 90°C .

Через один час примерно при 5%-ном превращении происходит образование геля. Эмульсию перемешивают до тех пор пока шарики сополимера не опустятся на дно колбы вследствие увеличения их плотности. Перемешивание прекращают и отстоявшуюся жидкость декантируют. Гранулы полимера несколько раз промывают метанолом (этанолом). Полимер фильтруют и сушат в сушильном шкафу при 50°C .

Определение степени набухания сшитого сополимера. Для определения степени набухания выдерживают 1 г сухого сополимера в закрытой колбе в толуоле в течение 3 сут при комнатной температуре. Набухшие гранулы фильтруют с отсасыванием на стеклянном фильтре в течение 5 мин и быстро взвешивают на фильтре.

Задание:

1. Написать реакции, которые протекают при сополимеризации стирола с дивинилбензолом.
2. Определить степень набухания сшитого сополимера.
3. Оформить лабораторную работу.

Лабораторная работа № 4 **Исследование процесса дробления** **отходов термопластов**

Цель работы – ознакомление с конструкцией и принципом работы ножевого измельчителя, предназначенного для дробления отходов термопластичных полимерных материалов.

Оборудование и материалы: ножевой измельчитель; технологические отходы упаковки из термопластичных полимерных материалов.

Описание оборудования для измельчения. Процессы измельчения полимеров и композиций на их основе методом резки нашли широкое применение как в подготовительных производствах, так и в производстве первичных и вторичных гранулированных полимерных продуктов.

В подготовительных производствах используют режущие устройства как поступательного (типа гильотины для резки первоначально прессованных или связанных материалов, а также массивных заготовок, листов и пленок перед их последующим измельчением), так и вращательного движения – ножевые дробилки.

На рис. 3.1 показано устройство ножевой дробилки.

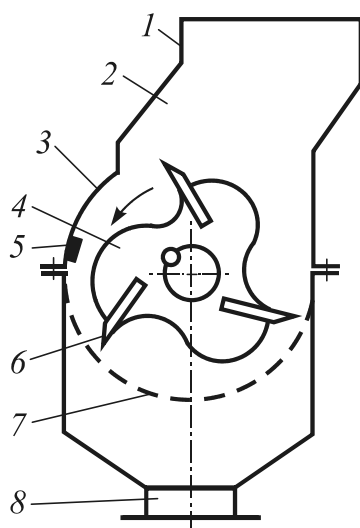


Рис. 3.1. Ножевая дробилка:

- 1 – бункер; 2 – приемная камера; 3 – корпус; 4 – ротор;
5 – нож неподвижный; 6 – нож подвижный;
7 – сито; 8 – выводной патрубок

Измельчаемый материал загружается в бункер 1, откуда подается в приемную камеру 2 ножевой дробилки. Материал измельчается в основном за счет среза ножами: неподвижным 5, закрепленным в корпусе 3, и подвижными 6, установленными на вращающемся роторе 4. Измельченный до требуемого размера материал проходит через сито 7, установленное в нижней части дробилки, и через выводной патрубок 8 выгружается из дробилки в приемную емкость.

Форма и размеры загрузочного бункера определяются характером загружаемого материала. Обычно загрузку выполняют сверху, в редких случаях – тангенциально к окружности вращения ножей.

Объем приемного бункера выбирают, как правило, достаточно большим, чтобы при периодической загрузке была обеспечена непрерывная работа дробилки. Для отходов трубных производств используют наклонные бункера, рассчитанные на прием длинных заготовок. Для уменьшения выброса измельчаемого материала из загрузочного бункера, особенно при измельчении пенополистирола и отходов процесса раздувного формования, применяют упругие шторки или металлические дверцы, иногда бункер изготавливают с изменением направления перемещения измельчаемого материала на 90° .

Конструкции ротора и подвижных ножей в наибольшей степени влияют на качество измельчения, производительность дробилки и потребляемую мощность. Как правило, ротор соединяется с приводным электродвигателем либо непосредственно, либо через клиноременную передачу; частота вращения вала ротора составляет от 600 до 800 об./мин.

В зависимости от условий работы ротор можно изготавливать открытым или закрытым. При «легких» условиях работы (измельчение отходов пленки, полых изделий) используют ротор составной конструкции в виде рамы, на которой закреплены ножи. При измельчении материалов высокой плотности ротор выполняет функцию маховика, поэтому его делают массивным, иногда литым. Для особо тяжелых условий работы, при измельчении массивных плотных отходов, ротор выполняют в виде фрезы, ножи снабжают дополнительными режущими поверхностями.

Число ножей, их форму и расположение выбирают таким образом, чтобы в каждый момент времени только один подвижный нож участвовал в разрезании материала при его контакте с неподвижным ножом. При измельчении мягких и пластичных материалов ножи устанавливают таким образом, чтобы разрушение происходило за счет среза; для хрупких материалов предпочтительно разрушение от удара. Ножи располагают таким образом, чтобы динамические нагрузки воспринимались ротором, а не устройствами крепления ножей к ротору.

Профиль ножей определяется характеристикой измельчаемого материала. Учитывая достаточно быстрый износ рабочих кромок ножей, их изготавливают с несколькими лезвиями (до четырех

режущих кромок) и по мере износа переставляют. В конструкциях дробилок предусматривают также быструю замену ножей. Число подвижных ножей обычно составляет от 2 до 4, однако есть конструкции с 27 подвижными ножами; число неподвижных ножей обычно равно 2, но может достигать 12.

Измельченный материал выгружается из дробилки через сетку, расположенную в нижней части измельчительной камеры и занимающую 35–50% ее цилиндрической поверхности. Размеры отверстий – от 1 до 15 мм в зависимости от размеров дробилки.

К дополнительным устройствам, которыми снабжают ножевые дробилки, относятся магнитные ловушки, устройства для снятия статического электричества и системы блокировки, делающие невозможным доступ к вращающемуся ротору. В больших дробилках предусматривается закрытие камеры с помощью гидроцилиндров и водяное охлаждение камеры и ротора.

Значительным недостатком ротационных дробилок является очень высокий уровень шума – до 115 дБ. Основные источники шума: вращение частей, соударение частиц измельченного материала с корпусом, ножами и между собой, наличие турбулентных воздушных потоков. Уменьшение уровня шума и снижение его вредного влияния на обслуживающий персонал может быть достигнуто различными способами. Централизованные дробилки устанавливают в отдельных помещениях. Звукоизоляция бункера и особенно загрузочного окна позволяет снизить уровень шума на 20–25 дБ; использование массивных корпусов и пониженных частот вращения ротора – на 10–15 дБ. Кроме того, применяют тангенциальный ввод материала.

Порядок выполнения работы. Для ознакомления с технологическим процессом измельчения отходов термопластичных полимерных материалов необходимо выполнить следующие действия:

- 1) отходы полимерного материала в заданном количестве загружают в воронку ножевой дробилки;
- 2) включают электродвигатель дробилки;
- 3) с помощью специального мерника, секундомера и весов определяют объемную Q_v и весовую G производительность, а также насыпную плотность γ ;
- 4) определяют гранулометрический состав измельченного полимерного материала с помощью штангенциркуля или микрометра;

5) полученные результаты экспериментальных данных заносят в таблицу;

6) полученный вторичный полимерный материал подвергают экспресс-контролю по определению показателя текучести расплава (ГОСТ 11645–73), ударной вязкости (ГОСТ 4647–80), предела текучести при растяжении, относительного удлинения и предела прочности при разрыве (ГОСТ 11262–68). Результаты испытаний заносятся в таблицу.

Определение показателя текучести расплава полимера. Для определения показателя текучести расплава используется грузовой капиллярный вискозиметр ИИРТ-М или XNR-400. В зависимости от вида исследуемого полимера в соответствии с ГОСТом выбирается капилляр с определенным диаметром, температура испытания и масса груза. Перед испытаниями вискозиметр прогревается в течение 1 ч. После этого заполняют камеру прибора гранулами и вводят в нее поршень с грузом. Через 10 мин (время прогрева термопласта) освобождают груз, под действием которого полимер начинает продавливаться через капилляр. При истечении полимера через капилляр срезают прутки (до 10 шт.) за установленный промежуток времени – 60 с, который засекают по секундомеру. Прутки, которые содержат пузырьки воздуха, забраковывают. На аналитических весах определяют массу срезаемых прутков с точностью до 0,001 г.

Показатель текучести расплава I (г/10 мин) определяют по формуле

$$I = 600 \frac{m}{t}, \quad (3.5)$$

где m – масса прутка, г; t – время истечения прутка, с.

За результат испытаний принимают среднее квадратичное всех параллельных определений для каждого эксперимента.

Определение ударной вязкости по Шарпи. Сущность метода заключается в разрушении образца, установленного горизонтально на двух опорах, ударом поперек образца. Различают два вида испытаний пластических масс на ударный изгиб: испытания ненадрезанного образца, свободно лежащего на двух опорах, и испытание образца с надрезом, свободно лежащего на двух опорах.

Ударной вязкостью называется работа удара, необходимая для разрушения образца и отнесенная к площади его поперечного

сечения. Ударная вязкость определяется на стандартных образцах, изготовленных из испытуемого материала, и выражается в килоджоулях на метр квадратный (кДж/м^2).

Образцы из порошкообразных и гранулированных материалов (фенопласты, аминопласты, полистирол, полиэтилен и т. д.) изготавливаются прессованием и литьем под давлением, а из листов, плит, стержней и других подобных материалов – путем механической обработки. Образцы должны иметь форму брусков прямоугольного сечения размерами $(10 \pm 0,5) \times (15 \pm 0,5) \times (120 \pm 2)$ мм. Образцы, изготовленные методом литья под давлением, должны иметь форму бруска прямоугольного сечения размером $(4 \pm 0,2) \times (6 \pm 0,2) \times (50 \pm 1)$ мм с ровной, гладкой поверхностью без трещин, вздутий, сколов и других видимых дефектов. Количество образцов, взятых для испытания, – не менее пяти.

Испытания проводят на маятниковом копре, в котором испытуемый образец свободно лежит на двух опорах. Нагрузка осуществляется при помощи маятника, производящего удар по всей ширине образца. Необходимо, чтобы плоскость качания была перпендикулярна оси образца, уложенного на опоры, и проходила в середине пролета между ними. Центр удара должен совпадать с центром тяжести маятника и лежать на середине ширины образца. Расстояние между опорами составляет $(40 \pm 0,2)$ мм для образцов толщиной $(4 \pm 0,2)$ и $(70 \pm 0,2)$ мм для образцов толщиной более 4 мм. Общие потери энергии копра определяются по стрелке указателя, установленной в начальном положении, соответствующем максимальному значению шкалы.

Испытания на ударную вязкость проводят при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$. Образцы перед испытанием должны находиться при этой температуре не менее 16 ч.

Перед испытанием измеряют угол взлета маятника на холостом ходу. Для этого стрелку шкалы устанавливают в начальном положении и дают маятнику свободно падать из его верхнего положения. При правильной работе копра стрелка указателя останавливается против нулевого положения шкалы.

Перед испытанием замеряют толщину и ширину образцов в средней части с точностью $\pm 0,01$ мм. Испытуемый образец укладывают на опоры так, чтобы удар пришелся по его широкой стороне. При этом образец должен плотно прилегать к стенкам опор. Затем стрелку прибора опускают вниз до совпадения с максимальным значением шкалы.

Испытание начинают с подъема маятника до верхнего исходного положения, в котором он удерживается защелкой. Затем при опущенной стрелке шкалы в нижнем крайнем положении освобождают маятник, давая ему свободно падать. После разрушения образца маятник останавливают и по шкале производят отсчет работы, затраченной на разрушение, с точностью, равной половине цены деления соответствующей шкалы копра.

Если шкала копра имеет деления в градусах, то отсчет производят с точностью до 1° и величину затраченной работы вычисляют по формуле

$$A_n = P \cdot L \cdot [(\cos \beta - \cos \alpha) - (\cos \gamma - \cos \alpha)^{\alpha+\beta/\alpha+\gamma}], \quad (3.6)$$

где P – масса маятника, кг; L – длина маятника (расстояние от оси подвеса до центра тяжести), см; β – угол взлета маятника после разрушения образца, град; α – угол зарядки маятника, град; γ – угол взлета маятника на холостом ходу, град.

Удар по образцу производят только один раз. Если образец при испытании не разрушился, он должен быть заменен другим.

Ударную вязкость образца без надреза a_n , кДж/м² (кгс·см/см²), вычисляют по формуле

$$a_n = \frac{A_n \cdot 10^3}{b \cdot h}, \quad (3.7)$$

где A_n – работа, затраченная на разрушение образца, Дж·(кгс·см); b – ширина образца, мм (см); h – толщина образца, мм (см).

За результат испытаний принимают среднее арифметическое величин ударной вязкости испытываемых образцов.

Определение предела текучести при растяжении, относительного удлинения и предела прочности при разрыве. Образцы для испытаний изготавливают методом литья под давлением. Вид образца для испытаний на растяжение представлен на рис. 3.2.

Перед испытанием замеряют толщину и ширину образцов в их рабочей части с точностью до 0,01 мм не менее чем в трех местах. Образцы, у которых результаты измерений толщины и ширины рабочей части различаются больше, чем на 0,2 мм, заменяются другими. В табл. 3.1 приведены размеры образцов для испытания на растяжение.

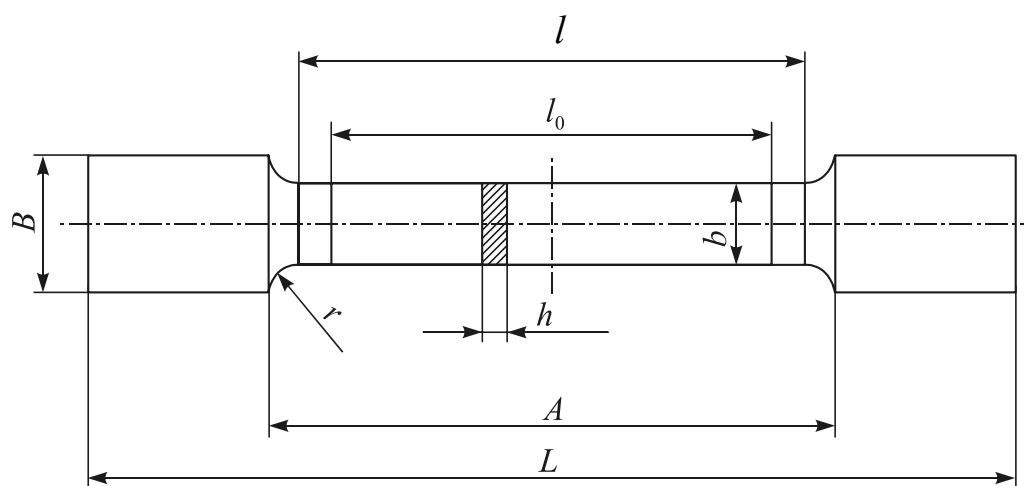


Рис. 3.2. Образец для испытания на растяжение

Испытания можно проводить на разрывной машине СМГИ-Ц-250 или INSTRON-2020.

Таблица 3.1

Размеры образцов для испытания на растяжение

Название размера	Обозначение	Величина, мм
Общая длина	L	40
Ширина головки	B	7
Длина рабочей части	l	18
Ширина рабочей части	b	3,5
Размеры закруглений	r	3
Расстояние между метками	A	21
Толщина рабочей части	h	2
Начальная база образца	l_0	16

Перед испытанием на образец наносят метки, ограничивающие его базу и положение кромок захватов. Нанесение меток не должно приводить к изменению свойств образца и его разрушению по меткам. Образец закрепляют в захваты разрывной машины по меткам, определяющим положение кромок захватов на образце, так, чтобы исключить его скольжение в процессе испытания, при этом разрушение его не должно происходить в месте закрепления. Продольная ось образца должна совпадать с осью захватов и направлением движения подвижного захвата.

В момент достижения предела текучести и разрушения измеряют нагрузку и удлинение. В расчет необходимо принимать результаты, полученные на образцах, разрушившихся в пределах рабочей части.

Предел текучести при растяжении σ_T и предел прочности при разрыве σ_p вычисляют по формулам:

$$\sigma_T = \frac{P_T}{b \cdot h}; \quad (3.8)$$

$$\sigma_p = \frac{P_p}{b \cdot h}, \quad (3.9)$$

где P_T – нагрузка в момент достижения предела текучести, Н; P_p – нагрузка, при которой образец разрушился, Н; b , h – ширина и толщина рабочей части образца, м.

Относительное удлинение при разрыве ε вычисляют по формуле

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100, \quad (3.10)$$

где Δl – приращение образца при разрыве, мм.

За результат испытаний принимают среднее квадратичное всех параллельных определений для каждого эксперимента.

Задание:

1. Дать краткие сведения о типах и конструкциях оборудования для измельчения, их конструктивных особенностях, назначении.
2. Определить гранулометрический состав полученного измельченного полимерного материала.
3. Представить результаты измерений свойств вторичного материала и написать выводы по полученным результатам.

Лабораторная работа № 5

Знакомство с Дуальной системой Германии

Цель работы – ознакомление с Дуальной системой Германии по утилизации использованной упаковки и ее экомаркировкой.

Оборудование и материалы: персональный компьютер с выходом в глобальную сеть Internet, различные виды упаковки.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с Дуальной системой Германии по утилизации использованной упаковки и ее экомаркировкой.
2. Выполнить обзор мировых и отечественных технологий сбора, сортировки и переработки отходов упаковки и тары в глобальной сети Internet.

3. Выбрать метод вторичной переработки упаковочного материала по заданию преподавателя.

Дуальная система Германии (DSD) была создана как самостоятельная некоммерческая организация в 1990 г.

Законодательно она регулируется немецким постановлением об упаковке от 1991 г. Система была разработана как сеть, объединяющая промышленные предприятия, производящие самые различные виды продукции, и отвечающая за создание муниципальных программ по переработке отходов и их финансирование за счет сбора взносов от немецких производителей продукции.

Дуальная система самофинансируется за счет продажи лицензий на использование товарного знака «Зеленая точка». В нашей стране знак «Зеленая точка» сегодня достаточно хорошо известен покупателям – он имеется на многих упаковках продукции, импортируемой из стран Западной Европы. Стоимость лицензии отражает реальные цены по организации переработки упаковочных отходов в зависимости от материалов, их массы и вида.

Данная финансовая модель побуждает промышленные предприятия разрабатывать и производить легкоутилизируемую упаковку, уменьшать объемы использования упаковки и упаковочных материалов. А это, в свою очередь, приводит к снижению экологических платежей.

Использование данной системы в Германии привело, с одной стороны, к очевидному росту экономических показателей, а с другой – к уменьшению потребления упаковки. В 2000 г. реальное потребление упаковки было на 18% меньше, чем оно могло бы быть без применения Дуальной системы. Эти данные – результат впервые проведенного исследования («Прогноз АГ», Базель) практической отдачи Дуальной системы, ее устойчивости и перспектив.

Главное назначение проведенного исследования заключается в том, что Дуальная система внесла позитивный вклад в устойчивое развитие экономики Германии, направленное на сохранение ресурсов страны и защиту окружающей среды.

Переработка отходов упаковки сопровождается гораздо меньшими объемами выбросов, чем их утилизация путем сжигания или захоронения на свалках. Благодаря Дуальной системе объем остатков упаковочных отходов, утилизируемых ежегодно (путем сжигания или хранения на свалках), уменьшился с 1991 по 2000 г. приблизительно на 65%.

Эксперты программы «Прогноз АГ» в дополнение к высокой экологической эффективности Дуальной системы отметили ее большое социальное значение. За счет использования инноваций, формирования привлекательного инвестиционного климата создано дополнительно 17 тыс. рабочих мест. Желание потребителей упаковки с «Зеленой точкой» разделять и сортировать отходы говорит об их высоком сознании, чего не наблюдалось в странах Западной Европы еще в 90-е годы XX в. Девять из десяти домашних хозяйств Германии в настоящее время сами сортируют отходы упаковки. По оценке одного из популярных изданий (Kundenmonitor, 2001), потребители все в большей степени ценят широкий круг предлагаемых Дуальной системой услуг по утилизации упаковки, благодаря которой отходы собираются прямо от домов конечных потребителей. Высокие оценки Дуальной системы – следствие пунктуальности служб, занимающихся сбором отходов, а также близость и доступность контейнеров для отходов.

В 2000 г. благодаря переработке отходов пластиковых бутылок (в рамках Дуальной системы) в Германии было сэкономлено около 20 млрд. МДж энергии. Такое количество позволяет снабжать теплом 1,8 млн. жителей в домах Берлина в течение 130 дней. Более того, уменьшение выбросов CO₂, губительных для окружающей среды, будет также оценено экспертами в дальнейшем на предмет эффективности рециклинга в Германии.

Цель Дуальной системы – постоянное улучшение ценовых пропорций. Чтобы уменьшить взносы и одновременно обеспечить устойчивое развитие Дуальной системы, необходимо применять новые технологии сбора и переработки отходов. Об этом также говорилось и в исследовании «Прогноз АГ». Дуальная система активно занимается этими вопросами на протяжении нескольких лет. В настоящее время, например, оборудование типа *near-infrared* является высокоэффективным решением для автоматической сортировки так называемых легких упаковок. В результате кооперации муниципальных и частных компаний по управлению отходами полностью автоматизирована сортировка данного вида отходов, и это новшество внедряется по всей Германии. Современная технология позволяет получить больший объем и высокую чистоту материалов после рециклинга и одновременно уменьшить стоимость переработки упаковочных отходов. В настоящее время Дуальная система реализует новую программу так называемого глубокого рециклинга использованных упаковок. Например,

пластиковые бутылки могут быть переработаны в новые бутылки для напитков или продукцию для текстильной промышленности. Так, завод фирмы Cleanaway Plastic Recycling GmbH в Ростоке предназначен для ежегодной переработки 6000 т прозрачных ПЭТ-бутылок, собранных Дуальной системой, в новые бутылки или в волокна для текстильной промышленности. Новая технология позволяет достичь такого же высокого качества продукции, как и при изготовлении из первичных материалов. Благодаря инвестициям в новые технологии, совершенствованию оборудования для сортировки и переработки отходов, «Зеленая точка» с каждым годом становится все популярнее и дешевле для промышленности, торговли и конечных потребителей.

Взносы за лицензии уменьшились в целом на 440 млн. евро по отношению к 1998 г., т. е. подешевели на 20%. Это уменьшение планируется и в дальнейшем. Потребитель платит только 1,9 евро на человека в месяц за централизованный сбор упаковочных отходов. С целью устойчивого развития дуальной системы и снижения потенциала цен на обращение упаковочных отходов предусматривается применение логистики сбора других отходов для переработки. Это принесет большую пользу потребителям и одновременно поможет защитить окружающую среду.

Экологическая маркировка на упаковке для обозначения экологичности предметов в целом или их отдельных свойств. Экознаки различных фирм-товаропроизводителей стремятся внести свой вклад в дело сбережения окружающей среды и в тоже время сделать за счет этого свою продукцию более привлекательной в глазах потребителей.

Наносимая на упаковку экологическая маркировка подразделяется на три основные группы:

- знаки, применяемые для обозначения экологичности предметов в целом или их отдельных свойств;
- знаки, призывающие к сбережению окружающей среды;
- знаки, отражающие опасность предмета для окружающей среды и находящиеся на пересечении областей применения предупредительной и экомаркировки.

Примеры знаков первой группы, существующие в мире, представлены в табл. 3.2.

Право на использование этих знаков осуществляется на конкурсной основе и путем продажи, что составляет финансовую основу Дуальной системы Германии.

Таблица 3.2

Экознаки на упаковке

Описание	Знак				
Название знака	Голубой Ангел	Белый Лебедь	Экологический выбор	Экознак	Зеленая точка
Страна	Германия	Скандинавские страны	Канада	Япония	Беларусь

Отдельную группу знаков экологической маркировки составляют довольно распространенные знаки на аэрозольных препаратах и предметах из пластиков, отражающие отсутствие веществ, приводящих к разрушению озонового слоя вокруг Земли, и возможность их утилизации с наименьшим вредом для окружающей среды. Существуют самые разнообразные их виды, примеры которых представлены на рис. 3.3.



Рис. 3.3. Экознаки, отражающие отсутствие веществ, приводящих к разрушению озонового слоя Земли

Используются и комплексные знаки, которые учитывают экологические характеристики продукции наряду с другими, например эргономическими. В качестве примера представлена маркировка для компьютерной техники Шведской конфедерации профессиональных работников ТСО (рис. 3.4).

Существуют самые разнообразные изображения знаков, используемых для обозначения пригодности предмета потребления к вторичной переработке и (или) содержания в нем вторичных ма-

териалов. Наиболее распространенными являются знаки, олицетворяющие замкнутый цикл создание – применение – утилизация – воссоздание и т. д., иногда с указанием материала, поддающегося переработке.



Рис. 3.4. Комплексные знаки

Стандартным международным знаком, обозначающим пригодность предмета потребления к вторичной переработке и (или) содержание в нем вторичных материалов, является так называемый Mobius Loop («Лента Мёбиуса») (рис. 3.5, а), хотя встречаются похожие (даже включающие его изображение) и отличающиеся от него знаки (рис. 3.5, б, в).



а



б



в



г



д



е

Рис. 3.5. Знаки, обозначающие пригодность предмета к вторичной переработке и (или) содержание в нем вторичных материалов

При этом одним из наиболее часто встречающихся на упаковке знаков является «Der Grüne Punkt» («Зеленая точка»), различные модификации которого изображены на рис. 3.6.



Рис. 3.6. Различные вариации знака «Зеленая точка»

В рамках разрабатываемой в настоящее время Директивы Совета ЕС об упаковке и отходах от нее среди многих вопросов содержатся требования к маркировке упаковочных средств с целью решения вопроса идентификации. В соответствии с этими требованиями упаковка должна маркироваться следующими знаками:

- упаковка повторного или многоразового пользования (рис. 3.7, *а*);
- восстанавливаемая (поддающаяся вторичной переработке с извлечением пользы) упаковка (рис. 3.7, *б*, *в*);
- упаковка, частично или полностью произведенная из вторичных ресурсов (рис. 3.7, *г*), при этом указывается процентное соотношение вторичных материалов.

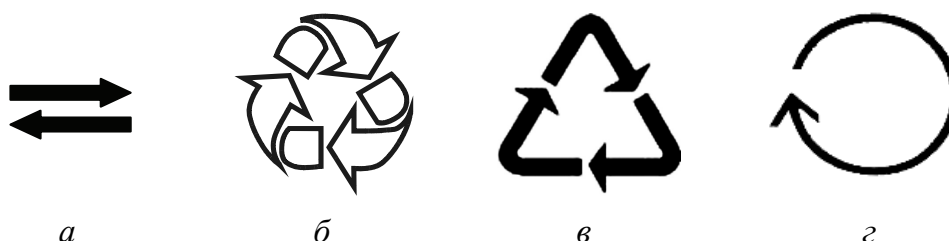


Рис. 3.7. Знаки, обозначающие пригодность предмета к вторичному использованию и переработке

При необходимости для идентификации материалов, из которых изготовлена упаковка, на нее наносятся цифровые или буквенные обозначения по ГОСТ 24888–81, располагаемые в центре или ниже первых двух знаков и характеризующие вид материала. Так, пластики характеризуются цифрами от 1 до 19 (например, 1 – ПЭТФ, 2 – ПЭНД, 3 – ПВХ, 4 – ПЭВД, 5 – ПП, 6 – ПС, 7 – другие), бумага и картон – от 20 до 39, металлы – от 40 до 49, дерево – от 50 до 59, текстиль – от 60 до 69, стекло – от 70 до 79 (рис. 3.8).



Рис. 3.8. Знаки, обозначающие пригодность предмета к вторичной переработке с указанием названия материала

Так как пластиковые бутылки из-под напитков составляют значительную часть бытовых отходов и занимают много места в контейнерах для мусора, то для их более рационального размещения в местах сбора и при перевозке для утилизации изготовители такой упаковки стали предусматривать возможность их складывания. Это нашло отражение на специальных знаках на этикетках бутылок (рис. 3.9, а).

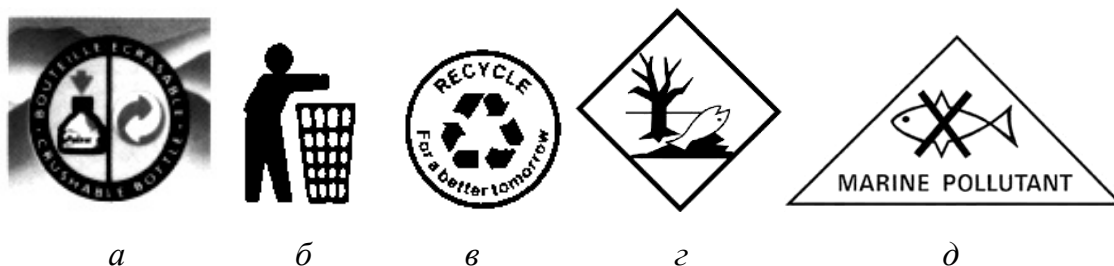


Рис. 3.9. Знаки, находящиеся на пересечении областей предупредительной и экомаркировки

Знаки, призывающие к сбережению окружающей среды (некоторые из них изображены на рис. 3.9, б, в), чаще всего встречаются на упаковках потребительских товаров, и их смысл сводится к призывам не сорить, поддерживать чистоту и сдавать соответствующие предметы для вторичной переработки.

Знаки, отражающие опасность предмета для окружающей среды и находящиеся на пересечении областей применения предупредительной и экомаркировки, приведены на рис. 3.9, г, д. Примером таких знаков может служить знак «Опасно для окружающей среды», используемый в рамках законодательства ЕС о маркировке опасных веществ и препаратов.

К сожалению, в Республике Беларусь экомаркировка еще не получила широкого признания. До недавнего времени знаки экологичности появлялись в основном с импортной продукцией, но в связи с незнанием их смысла и наличием сопровождающего

текста на иностранных языках эффективность этих знаков очень низкая. Отрадным фактом последнего времени стало появление (в основном на продукции зарубежных фирм и их совместных предприятий с белорусскими и российскими партнерами) экологических знаков, направленных на сбережение природы и сопровождаемых надписями на русском языке, а также установление в общедоступных местах разноцветных контейнеров для селективного сбора мусора (стекло – синий, бумага – зеленый, пластмасса – желтый).

Варианты индивидуального задания. Для подбора технологии и оборудования для вторичной переработки полимерных материалов в табл. 3.3 представлены различные варианты полимерной упаковки и тары.

Таблица 3.3

Вид полимерной упаковки и тары, пригодной для вторичной переработки

Вид упаковки	Вид материала упаковки
Пакеты	Полиэтилен
Посуда одноразовая	Полипропилен
Посуда одноразовая	Полистирол
Бутылки	Полиэтилентерефталат
Игрушки детские, посуда одноразовая	Поливинилхлорид

Задание:

1. Подготовить и оформить отчет по технологиям сбора, сортировки и переработки отходов упаковки и тары в разных странах мира.
2. Описать основные виды экологической маркировки на упаковке.
3. Предложить технологическую схему вторичной переработки упаковки в соответствии с индивидуальным заданием.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ



1. Ильющенко, А. Ф. Государственная научно-техническая программа «Ресурсосбережение, новые материалы и технологии-2015». Основные направления и перспективы развития / А. Ф. Ильющенко, Г. И. Хилько // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: сб. тез. докл. X Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 15–16 окт. 2013 г. / Гродн. гос. ун-т им. Я. Купалы. – Гродно, 2013. – С. 4–8.
2. Другая жизнь упаковки: монография / И. Н. Смиренный [и др.]. – Тамбов: Першина, 2005. – 178 с.
3. Асеева, В. К. Горение полимерных материалов / В. К. Асеева, Г. Е. Заиков. – М.: Химия, 1994. – 240 с.
4. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия (ред.); пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2006.
5. Липик, В. Т. Рециклинг и утилизация полимерных отходов / В. Т. Липик, Н. Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ, 2008. – 289 с.
6. Клинков, А. С. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов: учеб. пособие / А. С. Клинков, П. С. Беляев, М. В. Соколов; под. ред. А. С. Клинкова. – Тамбов: Тамбов. гос. техн. ун-т, 2005. – 80 с.
7. Кулезнев, В. Н. Смеси и сплавы полимеров / В. Н. Кулезнев. – М.: Научные основы и технологии, 2013. – 214 с.
8. Беспалов, Ю. А. Многокомпонентные системы на основе полимеров / Ю. А. Беспалов, Н. Г. Коноваленко. – Ленинград: Химия, 1981. – 88 с.
9. Оборудование и технология вторичной переработки отходов упаковки: метод. указания / А. С. Клинков [и др.]. – Тамбов: Тамбов. гос. техн. ун-т, 2007. – 32 с.
10. Ревяко, М. М. Оборудование и основы проектирования предприятий по переработке пластмасс / М. М. Ревяко, О. М. Касперович. – Минск: БГТУ, 2005. – 343 с.
11. Полуянович, В. Я. Технология переработки пластических масс: лаб. практикум для студентов специальности «Химическая технология производства и переработки органических веществ» / В. Я. Полуянович, В. В. Яценко, О. М. Касперович. – Минск: БГТУ, 2004. – 127 с.

12. Берендт, Г. Вторичная переработка полиуретанов – возможности и реальность / Г. Берендт, Б. В. Набер // Полимерные материалы. – 2009. – № 5. – С. 16–21.
13. Бернадинер, М. Н. Высокотемпературная переработка отходов / М. Н. Бернадинер, И. М. Бернадинер // Твердые бытовые отходы. – 2011. – № 5. – С. 24–27.
14. Вторичное использование полимерных материалов / под ред. Е. Г. Любешкиной. – М., Химия, 1985. – 192 с.
15. Утилизация бутылок и других изделий на основе полиэтилентерефталата / В. С. Кроник [и др.] // Экология и промышленность России. – 2001. – № 11. – С. 18–19.
16. К проблеме вторичной переработки полимеров / И. А. Кириш [и др.] // Пластические массы. – 2003. – № 5. – С. 9–13.
17. Лысухо, Н. А. Образование отходов и их переработка в Республике Беларусь / Н. А. Лысухо. – Минск: Лоранж-2, 2001. – 48 с.
18. Попов, В. А. Нанопорошки в производстве композитов / В. А. Попов, А. Г. Кобелев, В. Н. Чернышев. – М.: Интермет Инжиниринг, 2007. – 336 с.
19. Петрунин, В. Ф. Ультрадисперсные наноматериалы и нанотехнологии / В. Ф. Петрунин // Инженерная физика. – 2001. – № 4. – С. 43–45.
20. Мальцев, П. П. Нанотехнологии. Наноматериалы. Наносистемная техника-2008 / П. П. Мальцев. – М.: Техносфера, 2008. – 438 с.
21. Пул, Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэн; пер. с англ. – М.: Техносфера, 2005. – 334 с.
22. Утилизация твердых бытовых отходов пиролизным методом / И. О. Коровин [и др.]. – Тюмень: Тюмен. гос. нефтегаз. ун-т, 2002. – 21 с.
23. Твердые промышленные бытовые отходы, их свойства и переработка / А. А. Драйер [и др.]. – М.: Наука, 1997. – 97 с.
24. Николаев, А. Ф. Технология полимерных материалов / А. Ф. Николаев, В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов. – СПб.: Профессия, 2008. – 533 с.
25. Шаповалов, В. М. Многокомпонентные полимерные системы на основе вторичных материалов / В. М. Шаповалов, З. Л. Тартаковский. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2003. – 32 с.
26. Уилки, Ч. Поливинилхлорид / Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниэлс. – СПб.: Профессия, 2007. – 256 с.
27. Пономарев, А. Н. Нужны ли России биоразлагаемые полимерные материалы? / А. Н. Пономарев, С. Х. Баразов, И. Н. Гоголов // Полимерные материалы. – 2009. – № 10. – С. 40–45.

Учебное издание

Глоба Анастасия Ивановна
Прокопчук Николай Романович

**РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ
ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ
ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС**

Учебно-методическое пособие

Редактор *Т. Е. Самсанович*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*
Корректор *Т. Е. Самсанович*

Подписано в печать 19.09.2014. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 7,1. Уч.-изд. л. 7,3.
Тираж 50 экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
ЛП № 02330/12 от 30.12.2013.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.